



Prise en compte d'un modèle de sol multi-couches pour la simulation multi-milieux à l'échelle européenne des polluants organiques persistants

Vincent Loizeau

► To cite this version:

Vincent Loizeau. Prise en compte d'un modèle de sol multi-couches pour la simulation multi-milieux à l'échelle européenne des polluants organiques persistants. Milieux et Changements globaux. Université Paris-Est, 2014. Français. NNT : 2014PEST1168 . tel-01163805

HAL Id: tel-01163805

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01163805>

Submitted on 15 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est

Présentée et soutenue publiquement le 20 Novembre 2014 par

Vincent Loizeau

pour l'obtention du titre de docteur
de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences et techniques de l'environnement

PRISE EN COMPTE D'UN MODELE DE SOL MULTI-COUCHES POUR LA SIMULATION MULTI-MILIEUX A L'ÉCHELLE EUROPÉENNE DES POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS

Jury composé de

Pr Jean-Marie Mouchel	Université Paris VI	rapporteur
D ^r Philippe Cambier	INRA Grignon	rapporteur
Pr Matthias Beekmann	Université Paris XII, LISA	examinateur
Pr Marc Bocquet	École des Ponts ParisTech, CEREAA	directeur de thèse
D ^r Philippe Ciffroy	EDF	co-encadrant de thèse
D ^r Yelva Roustan	École des Ponts ParisTech, CEREAA	co-encadrant de thèse
D ^r Luc Musson-Genon	EDF, École des Ponts ParisTech, CEREAA	invité

*A la mémoire de Pierre, qui nous a quittés bien trop tôt.
Nous avons eu des trajectoires similaires,
été confrontés aux mêmes difficultés,
réalisé les mêmes choix de réorientation.
Aujourd'hui tu devrais être docteur toi aussi.
Cette thèse t'est dédiée, mon ami.*

Remerciements

Je remercie Électricité de France (EDF) d'avoir financé mes travaux de thèse et de m'avoir embauché à l'issue de celle-ci.

Je remercie en premier lieu Philippe Cambier et Jean-Marie Mouchel d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse et pour leur remarques constructives, ainsi que Matthias Beekman pour son rôle d'examineur et de président du jury de thèse.

Merci à Luc Musson-Genon de m'avoir proposé ce sujet de thèse très intéressant, et pour ses conseils éclairés tout au long de mon doctorat. Je remercie Philippe Ciffroy pour son encadrement et toute la confiance qu'il m'a témoignée. Merci également aussi à Yelva Roustan pour son aide à m'approprier le code Polair3D, pour sa patience, sa rigueur dans le travail et ses conseils. J'ai vraiment pris plaisir à travailler avec vous et j'espère que l'on sera encore amené à collaborer à l'avenir. Merci à Marc Bocquet d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse.

Merci à Erik pour son soutien dans l'utilisation du logiciel Ecoloego.

Je remercie Christian Seigneur, le directeur du CEREa, de m'avoir fait croire que j'avais le niveau pour le battre au tennis afin que je garde le moral pour finir ma thèse en toute sérénité, ainsi que Laurent et Caroline, mes chefs de groupe à EDF, pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Merci aussi à Véronique, Pascale, Martine et les deux Chantal pour leur très grande gentillesse, leur sourire et leur aide visant à résoudre les si passionnantes tâches administratives.

Un grand merci à tous mes collègues de bureau avec qui j'ai passé d'excellents moments. Je citerai, par ordre d'apparition dans ma vie de thésard, Jérôme avec qui j'ai partagé "le bocal" pendant huit mois et avec qui j'ai partagé moult fous rires et joué au ping-pong à nos heures perdues, merci pour son aide dans l'apprentissage de R ; Stéphanie, dont j'ai apprécié la franchise et les remarques improbables, que j'ai dû quitter prématurément (j'espère qu'elle ne m'en veut pas trop) pour rejoindre Ève qui commençait à s'ennuyer seule dans son bureau, et que je remercie pour sa gentillesse, sa patience à supporter mes plaintes continuelles (pourtant ta cagnotte n'a pas atteint des sommets...), ses macarons et tous ses récits de voyage de par le monde ; la petite Amélie, adorable et persévérante, avec qui on a eu des sacrés fous rires et qui m'a suivi dans trois bureaux différents ; Victor qui nous a rejoints et ne nous a pas tenu rigueur de notre accueil froid, rigolant à (certaines de) mes blagues et en proposant lui-même des presque aussi drôles... ; et enfin Youngseob pour son extrême gentillesse et sa patience quand je lui demandais un petit coup de main informatique. Petit hommage au brave Roger qui m'a suivi pendant ces trois années mais n'a pas supporté mon changement de statut.

Merci à tous mes collègues du LNHE, en particulier Elsa et Lucie qui sont arrivées en même temps que moi dans le groupe et que j'ai appris à connaître et à apprécier. Merci à la première nommée pour les discussions politiques et son plein d'énergie, et à la deuxième pour son franc-parler et sa gentillesse. Je remercie également Sophie, qui complétait le trio magique avec Amélie et moi au début de ma thèse, pour sa spontanéité, sa fraîcheur et son écoute ; ainsi que Catalina

pour son sourire et son fameux cheese-cake, Lise et Zoé qui n'ont pas leur langue dans leur poche mais sont adorables. Merci enfin à mes nouveaux collègues, Cécile et Mohammed, qui m'ont réservé un accueil chaleureux.

Je remercie également les collègues du MFEE même si je n'ai pas eu la chance de pouvoir les découvrir autant que je l'aurais souhaité. Je remercie particulièrement Cédric pour son grand sourire inoxydable et à Laurent qui a commencé sa thèse en même temps que moi et m'a souvent fait beaucoup rire en me racontant ses anecdotes. Merci aussi à la team ultime de Chatou pour les parties de frisbee enflammées !

Je remercie également tous mes collègues du CEREÀ, notamment ma partenaire de danse Laëticia qui ne m'a jamais abandonné malgré les pieds écrasés, les bras déboîtés et autres sévices résultant de mon piètre talent en ce domaine. Merci de m'avoir fait découvrir les joies de la rando vélo, notamment le torticolis qui a suivi (et 50 centimes de plus pour la cagnotte d'Ève !), pour sa joie de vivre et ses qualités humaines faisant d'elle un pilier du CEREÀ ! Merci à Jérôme l'ange vert pour sa passion dans des sujets aussi variés que le foot, l'écologie et la politique, et pour sa persévérance à vouloir me battre au tennis ; à Arnaud pour avoir rivalisé avec moi dans les jeux de mots et pour m'avoir fait suivre une saison de L2 haletante avec la montée Caennaise aux dépens du SCO ; à Jean-Matthieu mon camarade de foot (le mort de faim qui ne lâche rien) pour les parties de nerfs qui nous les ont mis à vif ; à Laëticia pour avoir ramené sur Paris le soleil du Sud-Ouest avec son accent, et pour les discussions empreintes d'écologie et d'humanité ; à Carole mon informatrice qui possède des talents culinaires indéniables ; à Florian pour m'avoir transmis le relais du blagueur de service ; à toute l'équipe de la pause tarot (Nicolas, Valentin, Cécile et une partie de ceux précédemment nommés) ; à Lina pour m'avoir rappelé les joies de la pédagogie ; à Sylvain pour ses coups de pouce dans la résolution des problèmes informatiques et à tous ceux que je n'ai pas cités. Merci aussi aux collègues de l'INRIA (Anne, Kevin, Paul et Yann) pour les rares mais sympathiques moments passés en leur compagnie.

Je tiens à remercier ensuite tous les amis qui m'ont permis de réaliser cette thèse en restant sain d'esprit. Merci tout d'abord à mon coloc Mathieu pour m'avoir supporté pendant ces trois années. J'ai apprécié son aide à résoudre certains problèmes mathématiques (même si j'avais parfois du mal à le suivre) et nos interminables discussions philosophiques. Merci à Erwan pour son regard extérieur m'ayant permis de remettre en question certains choix effectués pendant ma thèse, mais aussi pour les bouffées d'oxygène le midi lors de nos footings sur l'île de Chatou et pour les différentes sorties/vacances qui ont jalonné ma vie de doctorant. Merci à Filou pour les parties de FIFA ressourçantes, à Lulu pour les duels de jeux de mots pour décompresser lorsque mon code ne voulait pas compiler, et aussi à Issa, Fab (notamment pour sa toute dernière relecture) et tous les autres. Merci à mes potes de futsal (Mat, Polak, Luc et tous les autres) pour m'avoir permis d'évacuer le stress en fin de thèse.

Je voudrais conclure ces remerciements par ma famille qui m'a toujours soutenu. Merci à mes neveux pour toute la joie et l'innocence qui inondent d'eux. Vous êtes trop choux ! Merci aussi à mes belles-soeurs ainsi qu'à mes frères. Merci en particulier à Damien qui m'a montré la voie et m'a fait comprendre qu'on pouvait faire une thèse sans nécessairement devenir un rat de laboratoire, merci pour ses conseils et son soutien. Et enfin, un grand merci et un hommage à mes parents. Merci pour les valeurs qu'ils m'ont transmises et qui me permettent d'être fier de ce que je suis aujourd'hui. Merci pour leur soutien infaillible. Et merci pour les heures passées à chercher les petites fautes que je semais avec parcimonie tout le long de mon manuscrit pour ne pas me perdre.

Merci à tous. Merci du fond du coeur !

Nomenclature

$[OH]$	Concentration du radical hydroxyle (molec.cm^{-3})
$[OH]_{ref}$	Concentration atmosphérique moyenne du radical hydroxyle (ppt)
χ	Processus chimique dans l'air ($\text{g.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
Δt	Pas de temps de la simulation (s)
Δz	Hauteur de la couche lessivée (m)
δ_{air}	Épaisseur de la couche limite atmosphérique (m)
δ_{soil}	Épaisseur de la couche du sol en contact avec l'atmosphère (m)
γ	Profondeur de pénétration (m)
κ	Nombre de Karman (sans unité)
λ	Taux de dégradation du POP dans le sol (d^{-1})
λ_{scav}^{gas}	Coefficient de lessivage dans la phase gazeuse (s^{-1})
$\lambda_{in\ cloud}^{part}$	Coefficient de lessivage de la phase gazeuse dans le nuage (s^{-1})
λ_{scav}^{part}	Coefficient de lessivage dans la phase particulaire (s^{-1})
λ_{air}^{gas}	Constante de dégradation du polluant dans la phase gazeuse (s^{-1})
λ_{air}^{part}	Constante de dégradation du polluant dans la phase particulaire (s^{-1})
λ_{OH}	Constante de réaction avec le radical hydroxyle ($\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
λ_{veg}	Taux de dégradation du POP dans la végétation
λ_{water}	Taux de dégradation du POP dans l'eau (s^{-1})
ν_t	Coefficient de viscosité cinématique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
ω_L	Contenu en eau liquide dans le nuage ($\text{m}_{water}^3.\text{m}_{air}^{-3}$)
$\omega_{L,p}$	Contenu en eau liquide précipitante ($\text{m}_{eau}^3.\text{m}_{air}^{-3}$)
Φ	Partition entre les phases gazeuse et particulaire dans le sol (sans unité)
ϕ	Porosité du sol ($\text{m}_{pore}^3.\text{m}_{sol}^{-3}$)
ρ	Masse volumique du sol (kg.m^{-3})
σ	Sources d'émissions ($\text{g.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
τ_l	Temps de vidange du nuage (h)
τ_n	Temps caractéristique de la durée de vie du nuage (h)
Θ	Surface spécifique des aérosols ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)
θ	Contenu volumétrique en eau dans le sol ($\text{m}_{eau}^3.\text{m}_{sol}^{-3}$)

θ_{fc}	Contenu en eau à la capacité au champ ($\text{m}_{eau}^3 \cdot \text{m}_{sol}^{-3}$)
θ_{wp}	Contenu en eau au point de flétrissement ($\text{m}_{water}^3 \cdot \text{m}_{sol}^{-3}$)
ξ	Échanges entre l'atmosphère et la surface ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
A	Constante liée à la réaction entre le POP et les radicaux OH ($\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
a	Contenu volumétrique en air dans le sol ($\text{m}_{air}^3 \cdot \text{m}_{sol}^{-3}$)
a_P	Coefficient de pression de vapeur (K)
$B_{H_2O}^{gas}$	Diffusivité de l'eau dans le gaz ($\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$)
$B_{O_2}^{water}$	Diffusivité du dioxygène dans l'eau ($\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$)
c	Constante pour déterminer la partition des POPs dans l'air ($\text{Pa} \cdot \text{m}$)
C_G	Concentration de POP dans la phase gazeuse du sol ($\text{g} \cdot \text{m}_{air}^{-3}$)
C_L	Concentration de POP dans la phase liquide du sol ($\text{g} \cdot \text{m}_{eau}^{-3}$)
C_S	Concentration de POP dans la phase solide du sol ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
C_{air}	Concentration de POP dans l'air ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_{air}^{gas}	Concentration de POP dans l'air sous forme gazeuse ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_{air}^{part}	Concentration de POP dans l'air sous forme particulaire ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_{inrain}	Concentration de polluant dans les gouttes ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_{soil}	Concentration totale de POP dans le sol ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_{veg}	Concentration de POP dans la végétation ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_{water}	Concentration de POP dans l'eau ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
d_0	Hauteur de déplacement (m)
D_d	Diamètre des gouttes d'eau (m)
D_e	Coefficient effectif de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$)
D_G	Coefficient de diffusion dans la phase gazeuse ($\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$)
D_L	Coefficient de diffusion dans la phase liquide ($\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$)
d_p	Diamètre des particules (m)
D_S	Coefficient de bioturbation verticale ($\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$)
D_{SA}	Coefficient de transfert massique global entre le sol et l'atmosphère ($\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$)
D_{SA}^{air}	Coefficient de transfert massique dans la partie atmosphérique ($\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$)
$D_{SA}^{gas-soil}$	Coefficient de transfert massique dans la phase gazeuse sol ($\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$)
D_{SA}^{soil}	Coefficient de transfert massique dans la partie sol ($\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$)
$D_{SA}^{water-soil}$	Coefficient de transfert massique dans la phase liquide du sol ($\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$)
<i>daylight</i>	Durée de luminosité (h)
E	Coefficient d'efficacité de collecte des particules par les gouttes de pluie (sans unité)
E_a	Énergie d'activation de l'interaction avec le radical OH ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ET	Évapotranspiration ($\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$)
ET_P	Évapotranspiration potentielle ($\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$)

$F_{veg}^{dry,gas}$	Flux d'échanges gazeux entre l'atmosphère et la végétation ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
$F_{water}^{dry,gas}$	Échanges gazeux entre le sol et l'eau ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
$F_{veg}^{dry,part}$	Flux de dépôt sec particulaire sur la végétation ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
$F_{water}^{dry,part}$	Flux de dépôt sec particulaire sur l'eau ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
F_{veg}^{wet}	Flux de dépôt humide sur la végétation ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
F_{water}^{wet}	Flux de dépôt humide sur l'eau ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
$F_{air-soil}^{dry,gas}$	Échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère ($\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$)
$f_{om,air}$	Fraction de matière organique dans l'air (sans unité)
$F_{soil-root}$	Prélèvement racinaire depuis le sol vers les plantes ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
$F_{soil}^{dry,p}$	flux de dépôt sec particulaire ($\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$)
F_{soil}^{wet}	flux de dépôt humide ($\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$)
$f_{veg}(m)$	Fraction du dépôt humide interceptée par la végétation m
H	Constante dimensionnelle de Henry ($\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$)
h_n	Hauteur du nuage (m)
h_{sol}	Profondeur du compartiment de sol (m)
I_g	Rayonnement solaire global ($\text{J.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$)
I_{gA}	Rayonnement solaire maximal ($\text{J.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$)
K	Matrice des coefficients de diffusivité turbulente
K_C	Coefficient cultural (sans unité)
K_D	Coefficient de partage entre les phases solide et liquide du sol ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)
K_{AW}	Coefficient de partage air-eau (sans unité)
K_{CW}	Coefficient de partage cuticule/eau du POP
K_{mol}	Matrice des coefficients de diffusivité moléculaire
K_{OA}	Coefficient de partage octanol-air (sans unité)
K_{OC}	Coefficient de distribution carbone organique - eau ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)
K_{OW}	Coefficient de partage octanol/eau du POP
K_{PA}	Coefficient de partage entre le gaz et les particules ($\text{m}^3.\mu\text{g}_{particles}^{-1}$)
L	Longueur de Monin-Obukhov (m)
M	Masse molaire du POP (g.mol^{-1})
M_{H_2O}	Masse molaire de l'eau (g.mol^{-1})
M_{O_2}	Masse molaire du dioxygène (g.mol^{-1})
N_A	Nombre d'Avogadro (sans unité)
P	Pression atmosphérique (Pa)
p_e	Profondeur d'enfouissement du POP (m)
$p_{bare\ soil}$	Pourcentage de sol nu

P_c	Perméance du cuticule (m.s^{-1})
$p_{soil\ under\ veg}(m)$	Pourcentage de sol recouvert par la végétation m
p_{soil}	Pourcentage de surface recouverte par le sol
$p_{veg}(m)$	Pourcentage de surface recouverte par la végétation m
P_{vs}	Pression de vapeur du polluant à la température ambiante (Pa)
P_{vs}^0	Pression de vapeur du polluant à la température de référence (Pa)
p_{water}	Pourcentage de surface recouverte par l'eau
Pe	Nombre de Péclet (sans unité)
POP	Polluant Organique Persistant
Pr	Nombre de Prandtl (sans unité)
Q_{10}	Rapport entre les temps de demi-vie dans le sol à deux températures distantes de 10°C (sans unité)
R	Constante universelle des gaz ($\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
R_a	Résistance aérodynamique (s.m^{-1})
R_b	Résistance de la couche laminaire (s.m^{-1})
R_c	Résistance de surface pour les échanges gazeux (s.m^{-1})
R_L	Facteur de retard de la phase liquide (sans unité)
R_{cut}	Résistance cuticulaire (s.m^{-1})
R_{H_2O}	Résistance pour la vapeur d'eau (s.m^{-1})
R_{st}	Résistance stomatique (s.m^{-1})
R_{surf}	Résistance de la surface pour le dépôt sec particulaire (s.m^{-1})
$Rain$	Quantité de pluie (m.d^{-1} dans le chapitre 2 et en mm.h^{-1} dans le chapitre 4)
Re	Nombre de Reynolds (sans unité)
RS	Rayonnement solaire ($\text{W.m}^2.\text{s}^{-1}$)
Sc	Nombre de Schmidt (sans unité)
Sh	Nombre de Sherwood (sans unité)
SOC	Teneur en carbone organique dans le sol (sans unité)
$sunshine$	Durée d'ensoleillement (h)
T	Température du sol (K)
t	Temps (d dans le chapitre 2 ou s dans le chapitre 4)
T_0	Température de référence (K)
$t_{1/2}$	Temps de demi-vie du polluant dans le sol (d)
T_{air}	Température dans l'air (K)
$TSFC$	Facteur de concentration du flux transpiratoire
TSP	Concentration massique totale des particules dans l'air ($\mu\text{g}_{particles}.\text{m}^{-3}$)
U	Vitesse de chute des gouttes (m.s^{-1})

u	Champ de vent (m.s^{-1})
u_*	Vitesse de frottement (m.s^{-1})
u_h	Vitesse du vent à la hauteur du couvert végétal (m.s^{-1})
$v_{surf}^{dry,gas}$	Vitesse d'échange gazeux entre l'atmosphère et un type de surface (m.s^{-1})
v_e	Vitesse effective d'advection (m.d^{-1})
V_m	Volume molaire du POP ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
v_{adv}	Vitesse d'advection de l'eau dans le sol (m.d^{-1})
v_{dry}^{part}	Vitesse de dépôt sec particulaire (m.d^{-1})
W	Contenu en eau réel (m)
W_P	Contenu en eau réel en condition de stress pour les plantes (m)
W_{fc}	Contenu en eau réel à la capacité au champ (m)
z	Profondeur dans le sol (m)
z_0	Hauteur de rugosité (m)
z_n	Distance à la base du nuage (m)
z_{veg}	Hauteur de la végétation (m)
z_{water}	Hauteur d'eau (m)

Résumé

Les polluants organiques persistants (POPs) sont des substances toxiques ayant la capacité de se bioaccumuler le long de la chaîne alimentaire. Une fois émis dans l'atmosphère, ils sont dispersés par le vent puis se déposent au sol. Du fait de leur persistance, ils peuvent être réémis depuis le sol vers l'atmosphère et parcourir ainsi de longues distances. Ce processus est couramment appelé "effet saut de sauterelle". On peut donc retrouver les POPs très loin de leurs sources d'émissions. Pour pouvoir prendre des décisions visant à réduire leur impact environnemental, il est nécessaire de comprendre leur comportement dans l'atmosphère mais également dans les autres milieux, tels que le sol, la végétation ou l'eau. De nombreux modèles numériques de complexité variable ont été développés dans le but de prédire le devenir des POPs dans l'environnement. La plupart d'entre eux considèrent le sol comme un compartiment homogène, pouvant ainsi mener à une sous-estimation des réémissions du sol vers l'atmosphère. Or, du fait de la mise en place de réglementations visant à réduire les émissions anthropiques des POPs, la concentration dans l'atmosphère tend à diminuer et le sol, qui semblait jusqu'alors être seulement un réservoir, devient une source potentielle de POPs pour l'atmosphère. Il apparaît donc nécessaire de coupler les modèles de dispersion atmosphérique à un modèle de sol réaliste. Mes recherches ont permis d'étudier l'impact des interactions entre le sol et l'atmosphère sur la concentration dans les différents milieux. Pour cela, nous avons développé un modèle de sol multi-couches permettant de mieux estimer le profil de concentration dans le sol et les échanges entre ces deux milieux. Une analyse de sensibilité a été effectuée afin d'identifier les paramètres clés dans la détermination des réémissions. Puis ce modèle a été couplé à un modèle 3D de chimie-transport atmosphérique. Une étude de cas à l'échelle européenne a alors été réalisée afin d'évaluer ce modèle et d'estimer l'impact des réémissions sur les concentrations de POPs dans l'environnement.

Abstract

Persitent Organic Pollutants (POPs) are toxic substances that bioaccumulate in the food chain. Once emitted in the atmosphere, they are transported by the wind and deposited on soil. Since they are persistent, they can be reemitted from soil to atmosphere by volatilization and travel over very long distances. This process is called grasshopper effect. Thus, POPs may be found at significant levels far from their emission source. It is necessary to understand the transport and fate of these pollutants in order to support the decision making process and reduce human exposure to POPs. Regulations over the last decades lead to a decrease of anthropogenic emissions and subsequent decrease of atmospheric concentration. In this context, the soil is no longer a sink of POPs but can be a source to the atmosphere. Many numeric models aim to study the behavior of POPs in the environment. Most of them consider soil compartment as a homogeneous box, leading to an underestimation of reemissions. Then, it appears of great importance to develop more realistic soil models. The objective of my thesis was to develop such a model, with vertical transport within the soil. This model was evaluated against measured concentration soil profile. We also conducted a sensitivity analysis to identify the key parameters involved in the process of reemissions. Then, the soil model was coupled with an atmospheric transport model. A case study was finally undertaken to estimate the impacts of reemissions on global-mass balance of POPs at European scale.

Organigrammes

Dans les chapitres 2 et 4, le lecteur trouvera des schémas (parfois aussi nommés “organigrammes” dans le manuscrit) visant à faciliter la compréhension de différents processus. Ces schémas représentent l’enchevêtrement des paramètres et des équations modélisant un processus donné. Voici la légende permettant de comprendre la signification de chacune des formes utilisées :

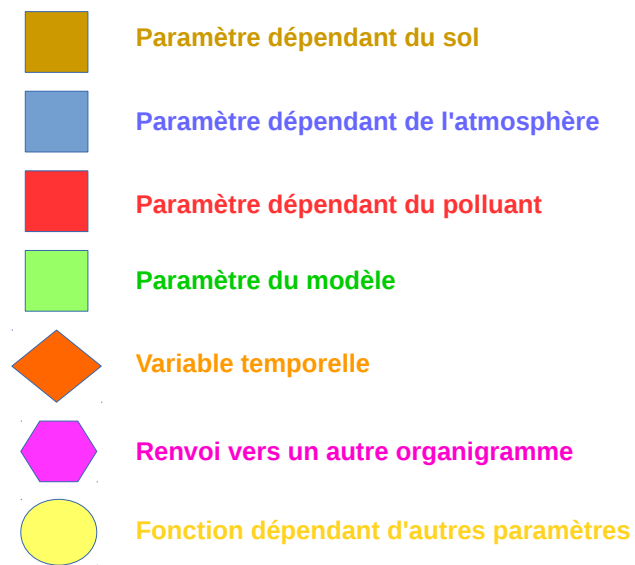


FIGURE 1 – Formes utilisées dans les différents organigrammes.

Table des matières

Introduction	23
1 Les Polluants Organiques Persistants	27
1.1 Qu'est-ce qu'un Polluant Organique Persistant ?	28
1.2 Propriétés des Polluants Organiques Persistants	29
1.2.1 Toxicité	29
1.2.2 Persistance	29
1.2.3 Bioaccumulation	29
1.2.4 Transport longue distance	31
1.3 Évolution de la teneur en Polluants Organiques Persistants	32
1.4 Modélisation des Polluants Organiques Persistants	33
1.5 Polluants Organiques Persistants considérés	36
1.5.1 Critères de sélection	36
1.5.2 Benzo[a]Pyrène	36
1.5.3 Polychlorobiphényle 28	36
1.5.4 Lindane	37
1.5.5 Hexachlorobenzène	37
2 Modèle de Sol pour les POPs	39
Introduction	40
2.1 Le transport de POPs dans les sols	41
2.1.1 Le sol	41
2.1.2 Sources de contamination du sol	41
2.1.3 Processus de transfert dans les sols	42
2.2 Etat de l'art des modèles existants	46
2.2.1 Hypothèse de transport unidimensionnel	46
2.2.2 Comparaison de modèles de sol	46
2.2.3 Limites des modèles à une seule couche	51
2.3 Modèle de sol multi-couches	52
2.3.1 Choix effectués pour notre modèle de sol	52
2.3.2 Équation d'évolution de la concentration des POPs dans le sol	52
2.3.3 Influence de la température sur les propriétés physico-chimiques des POPs	54
2.3.4 Partition de la concentration atmosphérique entre les phases gazeuse et particulaire	55
2.3.5 Echanges avec l'atmosphère	56
2.3.6 Echanges avec les autres milieux	58
2.3.7 Bilan en eau	59
2.4 Évaluation du modèle	60
2.4.1 Présentation du modèle MERLIN-Expo implémenté sous Ecolego	60
2.4.2 Présentation des Mesures expérimentales	62
2.4.3 Données d'entrée utilisées pour la simulation	62

2.4.4	Comparaison Modèle / Mesures	63
2.5	Profondeur d'enfouissement	65
2.5.1	Motivation et définition	65
2.5.2	Méthodologie	66
2.5.3	Résultats	69
2.6	Sensibilité du profil de concentration dans le sol	71
2.6.1	Méthodologie	71
2.6.2	Résultats généraux	71
2.6.3	Contribution de chaque processus	72
2.6.4	Influence des paramètres du sol	73
2.6.5	Influence des propriétés des polluants	79
Conclusion	82
3	Identification des paramètres sensibles dans la détermination des réémissions	83
3.1	Présentation de l'article	84
3.1.1	Motivations	84
3.1.2	Principaux Résultats	84
3.2	Introduction	85
3.3	Materials and Methods	87
3.3.1	Model description	87
3.3.2	Numerical method - Initial and boundary conditions	88
3.3.3	Scenario building	88
3.3.4	Parameterization	91
3.3.5	Selection of the number of soil layers	95
3.3.6	EFAST Method	95
3.4	Results and Discussion	96
3.4.1	Effect of the discretization	96
3.4.2	Kinetic evolution of soil concentration and reemissions under deterministic conditions	96
3.4.3	Global uncertainty on reemissions	98
3.4.4	Ranking of parameters sensitivity	98
3.5	Conclusion and Perspectives	101
4	Le modèle multi-milieux Polair3D-POP	103
	Introduction	104
4.1	Modèle atmosphérique	104
4.1.1	Equation de transport atmosphérique	104
4.1.2	Processus de dégradation	105
4.2	Modèle de sol	107
4.3	Modèle de végétation	107
4.4	Modèle d'eau	107
4.5	Échanges entre les différents milieux	108
4.5.1	Dépôt humide	108
4.5.2	Échanges gazeux	111
4.5.3	Dépôt sec particulaire	115
4.5.4	Prélèvement racinaire	117
4.6	Implémentation du modèle multi-milieux	117
4.6.1	Fonctionnement du modèle multi-milieux	117
4.6.2	Résolution des équations de transport dans l'atmosphère et dans le sol	117
4.6.3	Partition du sol entre le sol nu, la végétation et l'eau	120
4.6.4	Traitement du dépôt humide	120
4.6.5	Traitement des échanges gazeux	121

4.6.6	Dépôt sec particulaire	122
	Conclusion	123
5	Étude de cas	125
	Introduction	126
5.1	Données d'entrée	126
5.1.1	Domaine d'étude	126
5.1.2	Types de Sol	127
5.1.3	Champs Météorologiques	128
5.1.4	Émissions	128
5.1.5	Conditions initiales	130
5.1.6	Conditions limites	131
5.1.7	Partition	132
5.2	Évaluation des concentrations atmosphériques du modèle	133
5.2.1	Benzo[a]Pyrène	133
5.2.2	Hexachlorobenzène	135
5.2.3	PCB-28	137
5.3	Dynamique des concentrations dans les différents milieux	138
5.3.1	Atmosphère	138
5.3.2	Sol	141
5.3.3	Végétation	143
5.4	Analyse des flux de dépôt et de réémissions	144
5.5	Étude de sensibilité	147
5.5.1	Sensibilité aux conditions initiales	147
5.5.2	Sensibilité aux conditions limites	150
5.5.3	Influence relative des différents processus	152
5.6	Analyse locale	155
5.7	Simulation longue durée	158
5.8	Dispersion à partir d'un sol contaminé	163
	Conclusion	166
	Conclusion et perspectives	167
	Annexes	183
A	Propriétés des POPs	183
B	Dégradation des POPs dans les différents milieux	184
C	Paramètres des surfaces	185
C.1	Hauteur de rugosité et hauteur de déplacement	185
C.2	Paramètres du sol utilisés pour l'étude de cas	185
C.3	Paramètres liés à la végétation	185

Introduction

D'où vient la pollution et quelles en sont les conséquences ?

Depuis l'Antiquité et jusqu'au XVIII^e siècle, le principal combustible utilisé était le bois. Outre son utilisation pour les constructions, il permettait de chauffer les métaux dans les forges artisanales. On utilisait la force musculaire des animaux et des hommes ou la force mécanique de l'eau pour faire fonctionner des machines. Au XIX^e siècle, la révolution industrielle a permis de passer d'une société agricole à une société industrielle grâce à des nouvelles sources d'énergie : le charbon puis le pétrole et le gaz. Cette révolution a complètement transformé les sociétés humaines, avec notamment l'avènement de nouveaux modes de transport (train, automobile, avion, bateau à moteur), le développement de nombreuses industries et le passage à une agriculture industrielle intensive. Cette évolution a permis de grandes avancées technologiques et l'amélioration des conditions de vie.

Malheureusement, tous ces progrès nécessitent des sources d'énergies qui ne sont pas toutes inépuisables et ont également une grande incidence sur l'environnement en terme de pollution. La combustion des matières premières fossiles, les différentes industries mais également l'agriculture engendrent des substances polluantes qui sont émises dans l'air, le sol ou l'eau. On distingue différents types de pollution atmosphérique ayant des effets sur la santé. Parmi eux, on peut citer le smog, issu de réactions entre des oxydes d'azote et des composés organiques volatiles, qui limite la visibilité atmosphérique. Les particules, libérées notamment par les pots d'échappement, peuvent engendrer des pathologies respiratoires et cardiaques. La pollution atmosphérique peut également engendrer des pluies acides qui vont contaminer le milieu aquatique. Les différents polluants peuvent avoir un effet néfaste sur la santé humaine et provoquer des cancers. Ils oeuvrent également à la perte de la biodiversité dans de nombreux écosystèmes.

La prise de conscience de l'impact des activités humaines sur l'environnement a émergé après la seconde guerre mondiale. Un certain nombre d'observations scientifiques ont permis de faire le lien entre la pollution et la dégradation des écosystèmes. De plus, des diagnostics médicaux ont souligné l'apparition de symptômes quand l'homme est exposé à certains produits. Cette prise de conscience a incité les Etats à mettre en place des réglementations visant à réduire les émissions de certains polluants et à limiter ainsi les risques sanitaires.

Pourquoi a-t-on besoin de modèles ?

Dans ce contexte, les autorités ont besoin de différents outils d'aide à la décision pour répondre à un certain nombre de questions dont celles-ci :

- (i) Quels sont les impacts à court et long terme de la pollution ?
- (ii) Quelles sont les doses de polluant dangereuses pour l'homme ou l'environnement ?
- (iv) Quel effet va avoir une réglementation sur la pollution ambiante ?
- (iii) Quelles seraient les mesures les plus efficaces pour améliorer la situation ?

Parmi ces outils, on trouve en premier lieu les observations sur le terrain qui permettent de rendre compte de l'état d'un système. Des mesures en laboratoire aident également à mieux appréhender les différents comportements des polluants dans l'air, le sol ou l'eau. Ces mesures (de terrain ou en laboratoire) donnent des informations très utiles mais qui renseignent sur la pollution en un nombre limité de lieux (stations de mesures) et ne permettent pas de prédire l'évolution des concentrations des polluants dans les différents milieux. Pour pallier cette lacune on a alors recours à des modèles numériques. Un modèle a pour but de reproduire le comportement d'un polluant de manière réaliste. Pour créer de tels modèles, on se base sur des équations physiques venant de la mécanique des fluides. Ces équations n'ont souvent pas de solution exacte et on doit alors approcher la solution par des schémas numériques. La solution numérique est obtenue à l'aide de codes informatiques. Les modèles sont bien entendu évalués, en confrontant les résultats numériques aux observations, pour savoir s'ils représentent bien la réalité. L'avantage des modèles tient aussi au fait qu'ils permettent de réaliser des études d'impacts pour estimer la contribution d'une industrie à la pollution. Par exemple, on peut s'intéresser à l'impact des transports sur la pollution atmosphérique en supposant toutes les autres émissions nulles ou, au contraire, chercher à estimer quelle serait la concentration si on supprimait les émissions liées à tel type de transport. De plus, les modèles permettent de tester un grand nombre de scénarios qui déterminent par exemple l'effet de telle ou telle mesure et aident ainsi les autorités à choisir une stratégie de réglementations. Ainsi, différents scénarios d'évolution de la société ont été modélisés et pris en compte par les scientifiques du GIEC pour estimer l'impact des émissions de gaz à effet de serre sur le réchauffement climatique.

La modélisation de la dispersion de polluants, depuis leurs lieux d'émissions jusqu'à la contamination des différents milieux, est une science complexe et multidisciplinaire. Elle fait intervenir des notions de chimie, de mécanique des fluides, de météorologie, d'hydrogéologie. Il existe une grande diversité de modèles pour évaluer la pollution. Certains modèles sont très simples. Ils considèrent un seul compartiment et supposent un état stationnaire, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de variation des différentes grandeurs dans le temps. D'autres modèles sont bien plus complexes. On trouve notamment des modèles dynamiques permettant de suivre l'évolution temporelle de la concentration de polluants en fonction des émissions anthropiques et des conditions météorologiques. Le choix d'un type de modèle dépend du champ d'applications. Si on cherche à estimer des ordres de grandeur de la pollution à grande échelle, on peut se contenter d'un modèle simple qui sera beaucoup plus facile à mettre en oeuvre. Si on s'intéresse au contraire à l'évolution spatiale et temporelle de la concentration de polluants, il faut alors se tourner vers des modèles plus complexes. Modéliser le devenir d'un polluant dans un milieu (air, eau, sol, végétation, sédiments, ...) semble donc déjà une tâche ardue. En outre, les polluants ne restent pas indéfiniment dans un milieu mais il existe au contraire des échanges réguliers entre les différents milieux. Par exemple, lors d'épisodes pluvieux, des polluants vont être transportés depuis l'atmosphère jusqu'au sol par les gouttes de pluie. Ils peuvent aussi être réémis vers l'atmosphère depuis le sol ou une surface aquatique. Pour traiter ces échanges, on rajoute un degré de complexité en considérant des modèles multi-milieux. Là aussi on peut trouver des modèles simples supposant un équilibre à tout instant entre les différents milieux ou bien modéliser de manière dynamique

les différents échanges.

La complexité de la modélisation de la pollution tient principalement au fait que beaucoup de processus physiques sont méconnus. Il existe une grande incertitude dans la détermination des propriétés des différents polluants mais aussi dans la description des différents milieux (propriétés du sol, données météorologiques) et dans l'estimation des émissions anthropiques. Ainsi, une partie non négligeable du travail de modélisation consiste à réaliser des études de sensibilité visant à essayer de quantifier l'effet de ces incertitudes sur la précision et la fiabilité des résultats. On cherche notamment à savoir quels sont les processus physiques ayant un rôle prépondérant dans le devenir des polluants. Ces analyses permettent de donner des priorités dans l'amélioration des modèles.

Problématique générale de la thèse

Cette thèse porte sur la modélisation des Polluants Organiques Persistants qui sont une catégorie de polluants ayant un certain nombre de propriétés en commun. Ce sont des substances toxiques qui ont une longue durée de vie dans les différents écosystèmes et peuvent être transportées sur de longues distances. Ils représentent une menace pour la santé humaine dans la mesure où ils ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire et peuvent donc être présents en quantité dangereuse dans différents produits comestibles.

Un modèle multi-milieux, couplant un modèle atmosphérique et un modèle de sol simplifié (incluant de la végétation et des surfaces aquatiques), a été développé il y a quelques années, dans le cadre de la thèse de Solen Quéguiner (Queguiner, 2008). L'objectif de ma thèse est de complexifier ce modèle en développant un modèle de sol permettant de mieux évaluer les réémissions par volatilisation depuis le sol vers l'atmosphère.

Plan de thèse

Dans un premier chapitre les spécificités des Polluants Organiques Persistants sont présentées, ce qui m'amène à détailler la problématique de la thèse. Les polluants étudiés dans la suite de cette thèse sont également explicités.

Le chapitre 2 est relatif au modèle de sol multicouches développé durant cette thèse. Une étude bibliographique, présentant les processus de transports dans le sol ainsi que différents modèles existants, y est présentée dans une première partie. Puis les équations de notre modèle de sol sont décrites. Le modèle est ensuite évalué via une comparaison avec des mesures expérimentales. Une étude poussée du modèle est alors menée afin de déterminer la profondeur d'enfouissement des polluants et d'identifier les processus gouvernant leur devenir dans le sol.

Le chapitre 3 expose les résultats d'une analyse de sensibilité du modèle de sol multicouches visant à identifier les processus clés impactant l'estimation des réémissions depuis le sol vers l'atmosphère.

Le chapitre 4 présente le modèle multi-milieux développé durant cette thèse en introduisant la modélisation du transport des Polluants Organiques Persistants dans chacun des milieux ainsi que des échanges entre ceux-ci.

Le dernier chapitre est une étude permettant de mettre en oeuvre le modèle multi-milieux. L'objectif de cette étude est d'analyser l'influence des différents processus de transport à travers l'atmosphère, le sol, la végétation et l'eau selon les caractéristiques (partition entre les différentes phases, persistance, volatilité) de ces polluants.

Je conclus ce manuscrit en faisant un bilan des travaux menés et des résultats obtenus durant cette thèse et en donnant des perspectives d'amélioration du modèle.

Chapitre 1

Les Polluants Organiques Persistants

Sommaire

1.1	Qu'est-ce qu'un Polluant Organique Persistant ?	28
1.2	Propriétés des Polluants Organiques Persistants	29
1.2.1	Toxicité	29
1.2.2	Persistence	29
1.2.3	Bioaccumulation	29
1.2.4	Transport longue distance	31
1.3	Évolution de la teneur en Polluants Organiques Persistants	32
1.4	Modélisation des Polluants Organiques Persistants	33
1.5	Polluants Organiques Persistants considérés	36
1.5.1	Critères de sélection	36
1.5.2	Benzo[a]Pyrène	36
1.5.3	Polychlorobiphényle 28	36
1.5.4	Lindane	37
1.5.5	Hexachlorobenzène	37

1.1 Qu'est-ce qu'un Polluant Organique Persistant ?

Les polluants organiques persistants (POPs) constituent un groupe de polluants qui sont regroupés non pas en fonction de leurs propriétés chimiques mais plutôt parce qu'ils vérifient quatre grandes propriétés (qui sont détaillées dans la partie 1.2) et qui rendent leur étude par simulation multi-milieux particulièrement pertinente :

- (i) **toxicité** : l'exposition à ces substances peut avoir des effets nocifs ;
- (ii) **persistance** : les POPs se dégradent lentement dans les différents milieux ;
- (iii) **transport longue-distance** : on peut retrouver des concentrations non négligeables de ces polluants très loin de leurs sources d'émissions ; et
- (iv) **bioaccumulation** : les POPs ont tendance à s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire.

Du fait de leur persistance et du transport longue-distance, la gestion des risques liés aux POPs doit mener à une réponse globale au niveau mondial. En effet, un gouvernement agissant seul ne pourrait résoudre le problème de contamination par les POPs dans son pays car il ne pourrait empêcher les POPs émis par les pays voisins (ou même plus éloignés) de contaminer son territoire. Ainsi, des textes internationaux ont été écrits : le Protocole d'Aarhus et la Convention de Stockholm. Le premier, datant de 1998, a identifié 16 POPs à risque dont 11 pesticides, 2 produits industriels et 3 sous-produits. L'objectif final de ce protocole est d'éradiquer toute décharge, émission ou perte de POPs. La production et l'utilisation de certains POPs (aldrine, chlordane, chlordécone, dieldrin, endrin, hexabromobiphenyl, mirex et toxaphène) est complètement interdite, l'élimination d'autres (DDT - dichlorodiphényltrichloroéthane -, heptachlore, hexachlorobenzène et quelques PCBs - polychlorobiphényles) est prévue pour une échéance ultérieure tandis que l'utilisation de quelques POPs (DDT, HCH - hexachlorocyclohexane - dont le lindane et les PCBs) est strictement réglementée. Les pays signataires s'engagent également à réduire leurs émissions de dioxines, de furannes, de HAPs (hydrocarbures aromatiques polycycliques) et d'hexachlorobenzène. Des dispositions sont aussi prévues pour gérer les déchets des polluants interdits.

La Convention de Stockholm (UNEP, 2001), signée en 2001 et mise en application en 2004, est un traité global visant à protéger la santé humaine et l'environnement de polluants ayant une longue durée de vie et pouvant s'accumuler dans les tissus adipeux. Elle a initialement identifié 12 POPs, appelés "dirty dozen" (aldrine, chlordane, DDT, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène, mirex, toxaphène, PCBs, polychlorodibenzo-p-dioxines et polychlorodibenzo-furannes). De nombreuses autres substances ont été classifiées ultérieurement dans les POPs, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et de nouvelles substances produites. Parmi les POPs, on peut distinguer les polluants intentionnellement produits et les polluants accidentellement formés par divers processus de combustion. Les pays ayant ratifié la convention de Stockholm, au nombre de 179, acceptent de gérer et de réduire l'utilisation des polluants organiques persistants en adoptant une série de mesures spécifiques.

1.2 Propriétés des Polluants Organiques Persistants

1.2.1 Toxicité

L'effet néfaste des POPs sur l'environnement a été observé très tôt. Dès 1962, dans son livre "Silent Spring", Rachel Carson décrit comment les pesticides détériorent l'environnement et notamment la santé des oiseaux. De nombreuses études ont ensuite montré l'impact des POPs sur les mammifères marins et les oiseaux de proie.

L'homme peut quant à lui être exposé aux POPs par inhalation ou ingestion d'aliments. La relation de cause à effet entre une exposition à des polluants et des maladies sur l'homme ou la faune n'est généralement pas aisée à mettre en évidence. Cette difficulté est accentuée pour les POPs qui s'accumulent dans les tissus adipeux jusqu'à atteindre des concentrations toxiques alors que l'exposition peut sembler initialement limitée. De plus, les POPs sont rarement trouvés seuls et il n'est alors pas évident de déterminer lequel des POPs a un effet sur la santé.

L'exposition aiguë à certains POPs dans le cadre du travail ou d'incidents est préoccupante pour les travailleurs et peut causer la mort. On peut citer par exemple le cas d'intoxications à l'endosulfan chez les producteurs de riz de subsistance et les applicateurs de pesticides sur les mangues aux Philippines en 1990. L'exposition chronique aux POPs à de moindres concentrations peut aussi affecter la santé humaine. On peut ainsi mentionner une épidémie de 4000 cas de porphyrie cutanée survenue en Turquie entre 1955 et 1959 suite à la contamination de céréales traitées avec de l'hexachlorobenzène, les symptômes s'étant manifestés après une longue période d'exposition.

Des recherches ont associé les POPs à la perturbation du système endocrinien, au dérèglement de la fonction de reproduction et du système immunitaire, à des troubles neurocomportementaux et au cancer. Plus récemment, certains POPs ont également été liés à une baisse de l'immunité chez les enfants et à une augmentation concomitante des infections, à des anomalies du développement, à des troubles neurocomportementaux, ainsi qu'au cancer et à l'induction ou à la promotion de tumeurs.

1.2.2 Persistance

Les polluants peuvent être dégradés dans l'environnement sous l'action de divers processus (biotransformation, oxydation abiotique, hydrolyse et photolyse), les transformant en des substances potentiellement moins dangereuses. Les POPs sont très résistants à ces différentes transformations du fait de leurs propriétés chimiques. La persistance d'un polluant dans un milieu est décrite par son temps de demi-vie dans ce milieu, ce qui correspond au temps nécessaire pour que la moitié du polluant disparaisse. Selon la Convention de Stockholm, une condition nécessaire pour qu'un polluant soit considéré comme un POP est que son temps de demi-vie dans l'eau soit supérieur à deux mois dans l'eau ou que son temps de demi-vie dans le sol ou les sédiments soit supérieur à six mois.

La persistance dans l'environnement est une propriété importante des POPs car elle aggrave leur bioaccumulation et augmente le rayon d'exposition bien au-delà du lieu d'émission.

1.2.3 Bioaccumulation

Les POPs sont lipophiles : ils ont tendance à se fixer sur les tissus adipeux et s'accumulent dans les organismes vivants. Ainsi, la concentration augmente le long de la chaîne alimentaire. Par exemple, comme illustré sur la figure 1.1, on peut trouver de fortes concentrations de PCBs dans les mammifères marins malgré une contamination initiale de l'eau de mer relativement faible. On comprend aisément la menace pour la santé humaine du fait de l'alimentation très variée de l'homme (voir figure 1.2). Les POPs peuvent même être transmis à la descendance

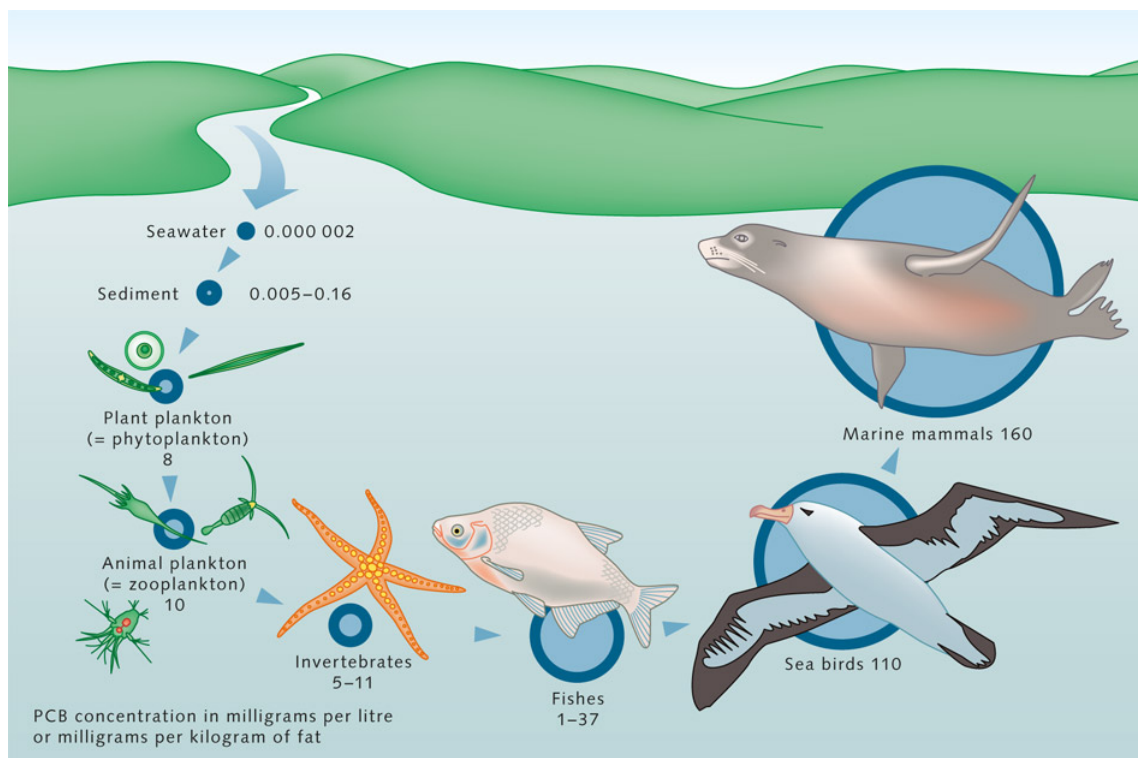


FIGURE 1.1 – Bioaccumulation des PCBs dans la chaîne alimentaire marine. @maribus (after Böhlmann, 1991)

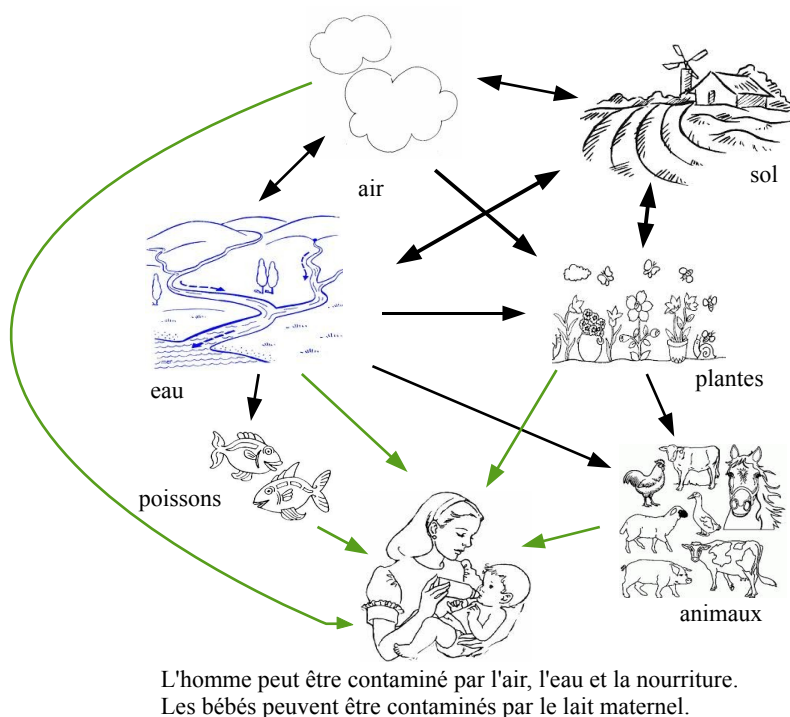


FIGURE 1.2 – Modes de contamination des POPs chez l'homme.

pendant la grossesse (Verhulst et al., 2009) ou par le lait maternel (Ulaszewska et al., 2012), engendrant des problèmes de santé chez l'enfant.

1.2.4 Transport longue distance

Les POPs sont des polluants multiphasiques : ils peuvent être présents dans les différents milieux sous forme liquide, gazeuse ou particulaire. Ils ont des comportements de transport très différents : certains sont très volatils (“flyers”) tandis que d’autres ont plus d’affinité avec l’eau (“swimmers”). Ceci s’explique par la très large gamme de valeurs prises par les coefficients de partition entre les différentes phases (Wania, 2003).

Une fois émis dans l’atmosphère, les POPs sont transportés par le vent puis se déposent au sol (ou dans l’eau) par lessivage ou dépôt sec (gazeux et particulaire). Du fait de leur persistance dans le sol, ils peuvent être réémis vers l’atmosphère par un procédé de volatilisation. Les POPs peuvent ainsi être transportés sur de longues distances par une série de phases successives de dépôt-réémissions-transport. Ce processus est appelé “effet saut de sauterelle” (“grasshopper effect” en anglais, Wania and Mackay (1996)). Bien entendu, plus les polluants sont volatils plus ces “sauts” vont couvrir de longues distances (voir figure 1.3).

Le processus de réémission est gouverné par la température : plus il fait chaud et plus les POPs se volatilisent. On observe par conséquent un transport global des POPs depuis les régions équatoriales vers les zones polaires où l’on constate une accumulation de POPs (Dalla Valle et al., 2004). La matière organique contenue dans le sol, fixant les POPs dans les sols, est un autre facteur influençant les échanges entre le sol et l’atmosphère (Dalla Valle et al., 2004; Sweetman et al., 2005).

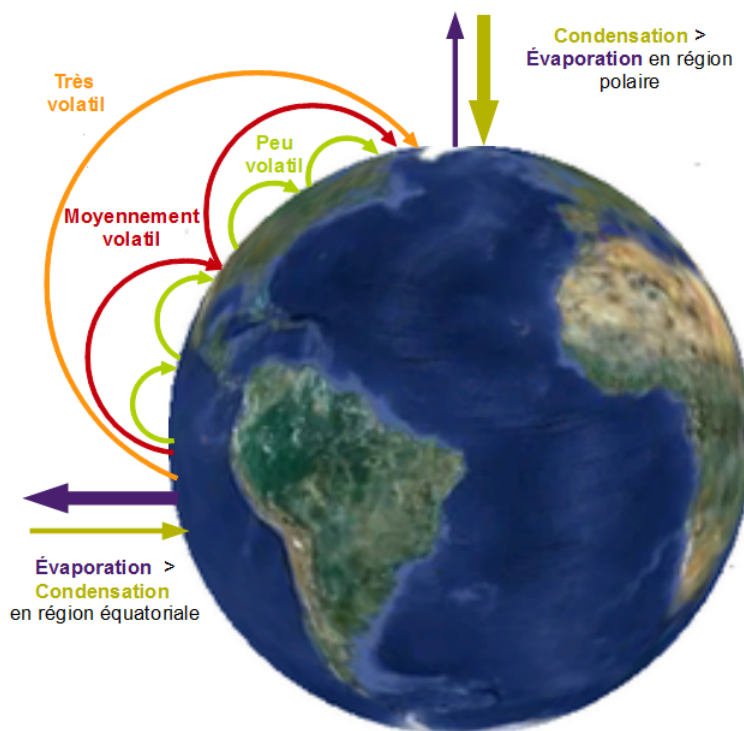


FIGURE 1.3 – Effet saut de sauterelle.

1.3 Évolution de la teneur en Polluants Organiques Persistants

Comme mentionné précédemment, les POPs regroupent une très large gamme de substances qui ont des origines diverses et des propriétés physico-chimiques différentes. Néanmoins, de nombreux POPs (par exemple les PCBs, les pesticides organochlorés, les chlorobenzènes) ont suivi la même tendance en ce qui concerne leur utilisation et à fortiori leur émission dans l'environnement (Jones and De Voogt, 1999). Cette tendance consiste en 4 grandes phases :

- (i) synthèse et développement dans les années 1930/1940 ;
- (ii) utilisation répandue et en constante augmentation en Europe, en Amérique du Nord et dans les autres régions industrialisées entre les années 1950 et 1960 ;
- (iii) prise de conscience de la persistance dans l'environnement et de la bioaccumulation dans la chaîne alimentaire à la fin des années 60, qui conduit à la mise en place de restrictions en Europe et en Amérique du Nord ;
- (iv) réductions des émissions en Europe, en Amérique du Nord et dans les autres régions industrialisées découlant de ces interdictions ou restrictions dans les années 1980 et 1990.

Bien entendu, cette description générale ne concerne pas tous les POPs. Par exemple, certains pesticides ont largement été utilisés hors d'Europe et d'Amérique du Nord, typiquement au niveau des tropiques. D'autres POPs produits plus récemment ont suivi les mêmes étapes mais celles-ci ont été plus resserrées dans le temps car les organismes de surveillance de l'environnement ont été plus alertes grâce aux expériences passées et les réglementations ont été plus rapidement mises en place.

Cette tendance des émissions a nécessairement eu une influence sur la concentration dans les différents milieux. La concentration de POPs dans l'atmosphère a rapidement répondu à l'évolution des émissions et a donc suivi les mêmes tendances, à savoir une augmentation due à l'utilisation massive de POPs puis une baisse suite aux réglementations diminuant les quantités de polluants émises par les activités de l'homme. Le sol et l'eau répondent pour leur part avec un délai aux changements d'émissions. Jusqu'aux années 1980, le sol était exclusivement un réservoir pour les POPs, recevant les dépôts atmosphériques. Quand les émissions ont diminué, le sol a continué à se charger jusqu'à ce qu'un équilibre apparaisse entre le sol et l'atmosphère : le sol est alors devenu une source potentielle de POPs pour l'atmosphère. Ceci s'explique par le phénomène d'échange gazeux entre les deux milieux, flux guidé par le gradient de concentration gazeuse : avec la baisse de la concentration atmosphérique, on a assisté à l'inversion de ce flux. Cette inversion dépend évidemment des propriétés des polluants, des propriétés du sol mais aussi des conditions météorologiques. Pour certains POPs, très attachés à la matière organique, ce "dégazage" du sol est limité, alors que pour d'autres, qui entrent facilement en phase gazeuse, la concentration dans le sol a diminué entraînant par là même un maintien de la concentration atmosphérique. Ces échanges et cette inversion du flux gazeux entre la surface et l'atmosphère ont été observés au niveau du sol (Sweetman and Jones, 2000; Sweetman et al., 2002; Dalla Valle et al., 2004; Backe et al., 2004; Wang et al., 2012), de la mer et des grands lacs (Bidleman and McConnell, 1995; Jantunen and Bidleman, 1995). De plus, des études mettent en évidence des variations saisonnières et diurnes de la concentration dans l'air et dans le sol qui ne sont pas expliquées par la variation des émissions. En particulier, une baisse de la concentration dans le sol est observée durant la période la plus chaude de la journée tandis que la concentration dans l'air augmente (Lee et al., 1998). La température semble également jouer un rôle dans les variations saisonnières des concentrations (Tasdemir et al., 2012). Toutes ces observations montrent l'importance des échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère dans la détermination des équilibres entre les différents milieux.

Ces échanges gazeux par volatilisation vont très probablement s'accroître dans les prochaines

dizaines d'années en raison du changement climatique. Des POPs accumulés en Arctique ont ainsi déjà commencé à être remobilisés en raison de l'augmentation des températures et de la fonte de la banquise (Ma et al., 2011). Gouin et al. (2013) soulignent toutefois qu'il faut demeurer très prudent dans le rôle à accorder au changement climatique dans le devenir des polluants organiques en raison des nombreuses sources d'incertitudes des scénarios liés au changement climatique.

1.4 Modélisation des Polluants Organiques Persistants

Les observations (mesures de concentrations dans les différents milieux, mesures de flux entre ces milieux, diagnostics de détérioration de l'environnement via des prélèvements sur la faune ou la flore) témoignent de la pollution à un instant et en un lieu donnés. Les expériences en laboratoire aident également à mieux comprendre les propriétés physiques des polluants. Toutefois, mesurer les POPs dans l'environnement est difficile et coûteux. La détermination de concentrations ou même de flux à une haute résolution spatiale et temporelle n'a pas encore été accomplie (Wania and Mackay, 1999). Ainsi, la plus basse résolution temporelle disponible pour des concentrations de POPs est encore de l'ordre de grandeur d'une heure (Hornbuckle and Eisenreich, 1996; Lee et al., 1998). Pour évaluer l'impact d'un polluant sur un écosystème à la suite d'une contamination, les modèles sont donc nécessaires. Ils permettent d'estimer l'évolution temporelle de la concentration de polluant à différentes échelles spatiales. De par la possibilité de tester un certain nombre de scénarios, ils constituent un outil d'aide à la décision pour les politiques. Pour les POPs, les modèles sont d'autant plus utiles que ces polluants sont sujets au transport longue-distance et peuvent s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire. Ainsi, pour estimer l'impact d'une source de pollution, il ne suffit pas de réaliser des mesures de concentration autour de la source.

Développer un modèle pour les POPs est une tâche difficile. Il faut trouver le meilleur compromis entre la fiabilité, c'est-à-dire le fait d'obtenir des résultats proches de la réalité, et l'applicabilité, autrement dit la facilité et la rapidité dans la mise en oeuvre du modèle. Ainsi, il existe un grand nombre de modèles pour les POPs, de divers niveaux de complexité. Pour faire son choix de modèle, il faut tout d'abord déterminer de façon précise quelles seront ses applications. On peut en effet s'intéresser uniquement à des ordres de grandeur de contamination auquel cas un modèle simple est préférable, ou au contraire chercher à étudier l'évolution spatio-temporelle de POPs à une échelle donnée, ce qui nécessite un niveau de complexité supérieur pour prendre en compte la dispersion spatiale des POPs dans l'environnement.

Parmi les modèles existants, on en trouve tout d'abord certains qui décrivent le devenir des POPs dans un seul milieu. Ainsi, Gobas (1993) a développé un modèle décrivant la bioaccumulation de POPs dans les poissons, Trapp and Matthies (1995) ont créé un modèle spécifique à la captation de substances organiques par la végétation, le modèle PEM (Pesticide Emission Model) a été développé au Canada pour évaluer l'impact de l'application de pesticides sur des sols agricoles (Scholtz et al., 2002), Van Jaarsveld et al. (1997) se sont intéressés à la dispersion atmosphérique et au dépôt de POPs en Europe. Toutefois, de par leur persistance et leur aspect multi-phasique, les POPs peuvent passer d'un milieu à un autre. Décrire ces échanges entre les différents milieux peut s'avérer aussi important que quantifier le transport dans chacune des phases (Wania and Mackay, 1999). En effet, la persistance dans un milieu est exprimée par un temps de demi-vie dans ce milieu mais ce paramètre n'est pas suffisant pour traduire la persistance effective dans ce milieu. Par exemple, un POP ayant une demi-vie faible dans l'air et élevée dans le sol devrait voir sa concentration dans l'air décroître rapidement mais le sol peut être une source continue pour l'atmosphère et le POP est alors davantage persistant dans l'atmosphère que ne laisserait croire son temps de demi-vie atmosphérique. Il convient donc de considérer des modèles multi-milieux pour évaluer le devenir des POPs dans l'environnement. Les modèles

couplés permettent en outre de réaliser des études d'impact allant des sources d'émissions anthropiques ou naturelles jusqu'à la contamination chez l'homme via l'inhalation et l'ingestion de fruits et légumes contaminés.

Il existe des modèles multi-milieux dits "génériques", qui représentent chaque milieu (i.e. air, sol, eau, ...) par un compartiment homogène, c'est-à-dire que le modèle donne une valeur de concentration par milieu. On peut citer par exemple les modèles EQC (Mackay et al., 1996) ou CalTOX (McKone, 1993). Ces modèles simples permettent d'étudier le comportement d'un certain nombre de polluants et conduisent à une classification des POPs selon les risques inhérents à leur utilisation. Ils constituent donc un outil précieux pour la prévention de la pollution. Néanmoins, comme on l'a vu dans les sections 1.2.4 et 1.3, les POPs sont sujets au transport longue-distance et ont tendance à migrer des zones chaudes vers les zones froides du fait de la volatilisation. De plus, les émissions de POPs dans l'atmosphère ne sont pas uniformément réparties et peuvent varier dans le temps. Cette variation spatio-temporelle ne peut être prise en compte par les modèles "génériques". Des modèles "spatialisés" ont donc été développés pour dépasser cette limite et pouvoir prédire l'évolution de la concentration d'un polluant à différentes échelles spatiales. Avec ce type de modèle, on évalue le transport spatial dans chacun des compartiments (un modèle par compartiment) ainsi que les échanges entre les milieux. Le couplage entre les différents modèles peut être dynamique (couplage "on-line"), c'est-à-dire qu'on calcule les échanges au fur et à mesure de la simulation. Cependant, on peut parfois considérer que les POPs ont la capacité de passer d'un milieu à un autre mais que le flux de retour ("feedback") est négligeable (Margni et al., 2004). Si tel est le cas, on réalise un couplage dit "off-line" qui consiste à traiter chaque modèle séparément et à considérer les échanges comme des pertes pour un système et des entrées pour un autre.

Les modèles spatialisés ont toutefois certaines limites. Les processus de transport au sein d'un milieu et les échanges entre les milieux sont des phénomènes complexes encore mal compris par les scientifiques. Les modélisateurs doivent donc réaliser des hypothèses simplificatrices, notamment en considérant un équilibre entre les phases (aérosol et gazeuse pour l'air ; liquide, solide et gazeuse pour le sol). Certains processus, comme les vitesses de dépôt, sont également décrits de façon empirique. Ces lois expérimentales varient d'un modèle à l'autre et on retrouve donc une grande variabilité dans les résultats pour une même simulation. Enfin, les données nécessaires pour la spatialisation d'un modèle ne sont pas toujours disponibles. Par exemple, il existe une grande incertitude concernant les émissions anthropiques, que ce soit au niveau spatial ou temporel. Le besoin de décrire le sol et les conditions météorologiques peut aussi être un obstacle aux modèles spatialisés, de par la disponibilité de ces informations mais aussi de la masse de données requises à traiter. Ces considérations mènent à des modèles spatialisés ayant une discrétisation spatiale de l'ordre de la dizaine de kilomètres minimum (dans le cas d'une étude à l'échelle continentale). Il faut donc avoir conscience de toutes ces difficultés pour élaborer un modèle multi-milieux spatialisé.

Le modèle Polair3D-POP a été développé durant la thèse de Solen Queguiner (Queguiner, 2008) sur la base des travaux réalisés sous la plateforme Polyphemus du CEREAs (Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique). Il a été inspiré des modèles DEHM-POP (Hansen et al., 2004) et MSCE-POP (Gusev et al., 2005). Son objectif est de simuler le devenir des polluants dans l'environnement pour évaluer le transport longue-distance et la persistance dans les différents milieux. Par environnement nous entendons l'air, le sol, la végétation et l'eau. Le transfert des POPs à l'homme ou aux animaux ne fait donc pas partie des objectifs du modèle Polair3D-POP. La première composante, indispensable pour un modèle multi-milieux, est l'atmosphère. Ce milieu est requis car il reçoit les différentes émissions et permet le transport dans l'espace. Le modèle atmosphérique décrit les processus d'advection par le vent, de diffusion turbulente et de dégradation. Comme la concentration atmosphérique peut

être influencée par les sols via les processus de réémissions, on a alors choisi de coupler le modèle atmosphérique à un modèle de sol simplifié. Queguiner (2008) a également décidé d'ajouter un modèle de végétation au modèle multi-milieux. Plusieurs raisons ont motivé ce choix. Tout d'abord, l'intérêt premier de modéliser les POPs est de comprendre et d'évaluer les risques pour l'homme. Or, la végétation (les légumes et les prairies broutées par le bétail) est un mode d'exposition de l'homme aux POPs, il s'avère donc important d'estimer la concentration de POPs dans ce milieu. De plus, la végétation a une influence sur le transfert des POPs entre le sol et l'atmosphère (Wegmann et al., 2004; Barber et al., 2004). En effet, elle agit sur la température du sol, elle intercepte une partie du dépôt atmosphérique, par ses racines elle peut prélever du sol des POPs sous forme liquide et les réémettre dans l'air par transpiration. Enfin, un modèle d'eau très simplifié, représentant les mers et océans ainsi que les lacs, a été ajouté pour obtenir un modèle multi-milieux air-sol-végétation-eau.

Le flux gazeux entre le sol et l'atmosphère étant inversé (voir partie 1.3) pour un certain nombre de POPs et de régions, et dans un contexte de régulations où les émissions de POPs ont tendance à diminuer, il apparaît important de modéliser de façon précise les échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère. Ces échanges étant généralement exprimés comme le gradient de concentration gazeuse entre l'air proche du sol et le sol proche de la surface (Cousins et al., 1999a; Scholtz and Bidleman, 2006), la détermination de façon précise de la concentration du sol en contact avec l'atmosphère se révèle donc nécessaire pour diagnostiquer le flux gazeux sol-atmosphère. Or, des observations expérimentales montrent que les POPs ne sont pas distribués de manière uniforme le long du profil vertical de sol mais que la concentration décroît avec la profondeur (Cousins et al., 1999b; Landry et al., 2004, 2006; Jacobson et al., 2005). Ceci s'explique par la grande affinité des POPs à la matière organique qui se fixent donc dans les premiers centimètres du sol et migrent difficilement dans le sol. Par conséquent, si on considère un compartiment homogène pour le sol, la concentration gazeuse du sol utilisée pour le flux avec l'atmosphère est sous-estimée. Des modèles de dispersion verticale dans le sol, considérant plusieurs couches de sol, permettent au contraire de prédire la concentration dans le sol en fonction de la profondeur. La concentration à la surface du sol, et a fortiori le flux gazeux sol-atmosphère, sont ainsi mieux estimés.

Cette thèse a pour objectifs de développer un tel modèle de sol multi-couches et de l'évaluer (chapitre 2), d'identifier les processus influençant les réémissions depuis le sol vers l'atmosphère (chapitre 3), d'intégrer ce modèle au modèle Polair3D-POP (chapitre 4) et enfin d'analyser l'influence de ce nouveau couplage sur le comportement de différents POPs dans l'environnement à l'échelle Européenne (chapitre 5).

1.5 Polluants Organiques Persistants considérés

1.5.1 Critères de sélection

Afin de réaliser nos simulations, nous avons effectué une sélection de quelques POPs. Nous avons choisi le Benzo[a]Pyrène, le PCB-28, le lindane et l'hexaclorobenzène car ils représentent certaines grandes familles de POPs (HAPs, PCBs, pesticides) et qu'ils ont des comportements différents dans l'environnement en termes de volatilité, de persistance, de solubilité, d'affinité à la matière organique ou encore de partition dans l'atmosphère entre la phase gazeuse et la phase aérosol.

Toutefois, on ne se limite pas vraiment à ces seuls polluants car on réalise dans le chapitre 3 une analyse de sensibilité en faisant varier les propriétés physico-chimiques des polluants, et donc dans cette thèse on a une approche assez globale sur les POPs.

1.5.2 Benzo[a]Pyrène

Le Benzo[a]Pyrène (aussi couramment noté BaP) est un POP de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et est par conséquent constitué d'atomes de carbone et d'hydrogène. Les HAPs sont générés pendant la combustion incomplète de matières organiques, lors de l'incinération des déchets agricoles, de la combustion du bois, du charbon ou des ordures ménagères mais surtout lors du fonctionnement des moteurs à essence ou diesel. Les HAPs sont surveillés par l'entreprise EDF de par sa possible production lors de la combustion incomplète du charbon dans les centrales thermiques à flamme. Le BaP est choisi pour représenter les HAPs car c'est le HAP le mieux connu et le plus étudié, et qu'il est particulièrement toxique. Il est en effet reconnu comme cancérogène par l'IARC (International Association for Research on Cancer). Comme les HAPs ne sont pas intentionnellement émis dans l'atmosphère, les restrictions sur les émissions sont plus difficiles à mettre en place que pour les autres POPs directement produits et émis dans l'atmosphère.

Le B[a]P est un HAP lourd car il comporte 5 cycles aromatiques (voir figure 1.4). Il est donc présent majoritairement dans la phase particulaire, comme le laisse supposer sa pression de vapeur saturante et son coefficient de partage octanol-air (voir Annexe A). Il possède également une forte affinité avec la matière organique ce qui va engendrer une faible mobilité dans les sols et une faible tendance à se volatiliser (voir valeurs de K_{OC} et de constante de Henry H en Annexe A).

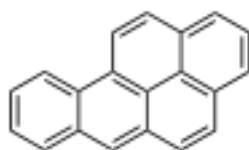


FIGURE 1.4 – Structure du Benzo[a]Pyrène.

1.5.3 Polychlorobiphényle 28

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des composés aromatiques organochlorés dérivés du biphényle, c'est-à-dire qu'ils ont la même structure que le biphényle ($C_{12}H_{10}$) mais qu'un certain nombre d'atomes de chlore peuvent remplacer les atomes d'hydrogène (voir par exemple la structure du PCB-28 sur la figure 1.5).

La production industrielle des PCBs a débuté aux Etats-Unis en 1929 (société Monsanto). Les PCBs sont ou ont été utilisés dans de nombreux secteurs industriels comme les matériels électriques, les échangeurs thermiques et hydrauliques, les matières plastiques, les peintures, les revêtements, l'industrie mécanique ou les produits phytosanitaires.

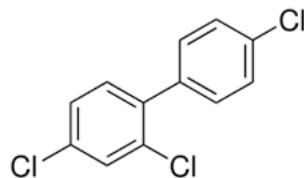


FIGURE 1.5 – Structure du PCB-28.

Le PCB-28 est un POP relativement persistant, il se trouve en majeure partie sous forme gazeuse et est plus volatil que la Benzo[a]Pyrène.

1.5.4 Lindane

Le lindane (ou γ -HCH pour gamma-hexachlorocyclohexane) est un insecticide organochloré de formule $C_6H_6Cl_6$ (voir figure 1.6). Il a également été utilisé en médecine vétérinaire comme traitement contre les puces ou les poux, et en médecine humaine pour le traitement de la gale. Il est interdit en France depuis 1998 mais il pollue toujours le sol du fait de sa persistance. Le lindane est un polluant relativement volatil et il est plus soluble et moins persistant que les autres POPs considérés.

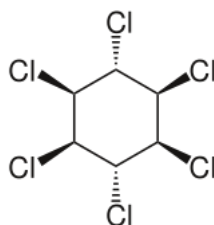


FIGURE 1.6 – Structure du lindane.

1.5.5 Hexachlorobenzène

L'hexachlorobenzène (HCB) a été utilisé depuis 1933 dans les domaines de l'agriculture (utilisation comme fongicide et pesticide sur les semences) et de l'industrie (pour la production de colorants, de feux d'artifices et de caoutchouc synthétique).

Le HCB est un polluant très volatil qui est sujet au transport transfrontière.

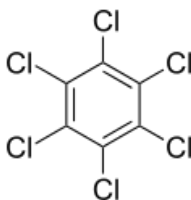


FIGURE 1.7 – Structure de l'hexachlorobenzène.

Chapitre 2

Modèle de Sol pour les POPs

Sommaire

Introduction	40
2.1 Le transport de POPs dans les sols	41
2.1.1 Le sol	41
2.1.2 Sources de contamination du sol	41
2.1.3 Processus de transfert dans les sols	42
2.2 Etat de l'art des modèles existants	46
2.2.1 Hypothèse de transport unidimensionnel	46
2.2.2 Comparaison de modèles de sol	46
2.2.3 Limites des modèles à une seule couche	51
2.3 Modèle de sol multi-couches	52
2.3.1 Choix effectués pour notre modèle de sol	52
2.3.2 Équation d'évolution de la concentration des POPs dans le sol	52
2.3.3 Influence de la température sur les propriétés physico-chimiques des POPs	54
2.3.4 Partition de la concentration atmosphérique entre les phases gazeuse et particulaire	55
2.3.5 Echanges avec l'atmosphère	56
2.3.6 Echanges avec les autres milieux	58
2.3.7 Bilan en eau	59
2.4 Évaluation du modèle	60
2.4.1 Présentation du modèle MERLIN-Expo implémenté sous Ecolego	60
2.4.2 Présentation des Mesures expérimentales	62
2.4.3 Données d'entrée utilisées pour la simulation	62
2.4.4 Comparaison Modèle / Mesures	63
2.5 Profondeur d'enfouissement	65
2.5.1 Motivation et définition	65
2.5.2 Méthodologie	66
2.5.3 Résultats	69
2.6 Sensibilité du profil de concentration dans le sol	71
2.6.1 Méthodologie	71
2.6.2 Résultats généraux	71
2.6.3 Contribution de chaque processus	72
2.6.4 Influence des paramètres du sol	73
2.6.5 Influence des propriétés des polluants	79
Conclusion	82

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre d'introduction que le sol pouvait être un milieu important dans le devenir des polluants organiques persistants. Le sol agit en effet comme un réservoir en accumulant les dépôts venant de l'atmosphère mais, en raison de la baisse des émissions anthropiques, le sol peut également contribuer à enrichir l'atmosphère en polluants via les réémissions. Celles-ci dépendent du comportement des polluants dans les sols, des conditions météorologiques et des propriétés du sol. La compréhension des processus impliquant la migration des polluants dans les sols revêt une grande importance car elle va déterminer l'impact sanitaire de ces polluants (Bossew and Kirchner, 2004) : la biodisponibilité des polluants vis-à-vis des végétaux cultivés sur les sols agricoles dépend par exemple de la partition entre l'eau porale et les particules du sol, ainsi que des processus d'infiltration vers des couches plus profondes ; au contraire une migration rapide mènera à une contamination accrue des nappes souterraines et donc des sources d'eau potable. Il a été souligné qu'il existait beaucoup de modèles de sol considérant ce système comme "une simple boîte" qui reçoit des polluants. Cependant, négliger ainsi les phénomènes ayant lieu dans le sol peut mener à une mauvaise estimation de la partition des POPs entre les différents milieux.

Le modèle multi-milieux Polair3D-POP, développé par Queguiner (2008), est un exemple de ce type de modèle où le sol consiste en un compartiment de concentration homogène. Nous nous sommes demandé si le fait de complexifier ce compartiment en y intégrant des processus de transfert par advection, diffusion ou bioturbation, pourrait améliorer la fiabilité du modèle. Dans cette optique, l'objectif de ce chapitre est de développer un modèle de sol multi-couches, ayant la vocation d'être par la suite couplé au modèle atmosphérique, qui permette de déterminer de façon suffisamment précise le profil de concentration des POPs dans les sols afin notamment de bien estimer les réémissions vers l'atmosphère. Le modèle de sol développé ici considère un sol nu, sans végétation. Celle-ci sera toutefois incluse dans le modèle multi-milieux décrit au chapitre 4.

Dans une première partie, les principaux processus de transport de POPs dans les sols sont exposés à partir d'une étude bibliographique. Puis un état de l'art de différents modèles de transfert de polluants dans les sols est présenté afin de sélectionner des hypothèses de modélisation pertinentes. Après avoir évoqué les limites d'un modèle à une couche, je décrirai alors dans une troisième partie le modèle de sol multi-couches développé dans le cadre de cette étude et implémenté sous la plateforme Ecolego, que je présenterai succinctement. Afin d'éprouver la fiabilité de notre modèle, une comparaison avec des données expérimentales (Cousins et al., 1999b) est ensuite réalisée. Une cinquième partie aborde la notion de profondeur d'enfouissement, qui permet de connaître l'épaisseur de sol dans laquelle une fraction prédéterminée de différents POPs se retrouve. Enfin, pour essayer de comprendre quels sont les processus qui influencent le plus le transfert des POPs dans le sol, une analyse de sensibilité est mise en oeuvre dans une sixième et dernière partie pour plusieurs POPs, ayant des comportements différents.

2.1 Le transport de POPs dans les sols

2.1.1 Le sol

Le sol est défini dans le cadre de cette étude comme la couche superficielle du sol utilisable pour des productions agricoles (soit une épaisseur de quelques centimètres à quelques mètres au maximum). Il repose sur le sous-sol rocheux. Comme schématisé sur la figure 2.1, il est constitué de particules solides (matières organiques et minérales) et d'interstices pouvant contenir de l'eau et de l'air (Mackay, 2001). On distingue donc trois phases dans le sol (liquide, solide et gazeux). Un sol est caractérisé par certaines propriétés dont les plus importantes sont énoncées ci-dessous :

- (i) la masse volumique du sol représente la masse de la phase solide par unité de volume. Elle renseigne sur la densité des particules dans le sol ;
- (ii) la porosité correspond au volume occupé par les espaces interstitiels. Le contenu en eau (proportion d'eau dans le sol) et le contenu en air (proportion d'air dans le sol) dépendent de l'humidité du sol, mais leur somme est toujours égale à la porosité ;
- (iii) la structure du sol décrit sa distribution granulométrique, c'est-à-dire la taille de ses particules solides. On distingue généralement trois grandes catégories de taille : les argiles, dont la taille des particules varie entre 0 et 20 μm , les limons (20 à 50 μm) et les sables (50 à 2000 μm) ;
- (iv) le contenu en matière organique influe sur la rétention de l'eau et des polluants. Elle a ainsi un grand rôle dans la migration de ces derniers.

Ces propriétés ne sont pas statiques : le sol, notamment en surface, est soumis à d'importants changements diurnes et saisonniers de sa température et de son humidité. Il peut être desséché ou au contraire inondé, ce qui influera sur le mode de transport privilégié des polluants. Le sol peut être érodé sous l'action du vent ou de l'eau, les particules du sol étant entraînées par ruissellement. Cependant la plupart des sols sont recouverts par de la végétation qui limite l'érosion en stabilisant le sol (Mackay, 2001). La porosité peut également varier de par l'activité d'animaux fouisseurs perturbant la structure du sol, induisant la possibilité de transferts rapides d'eau et d'air à travers le sol.

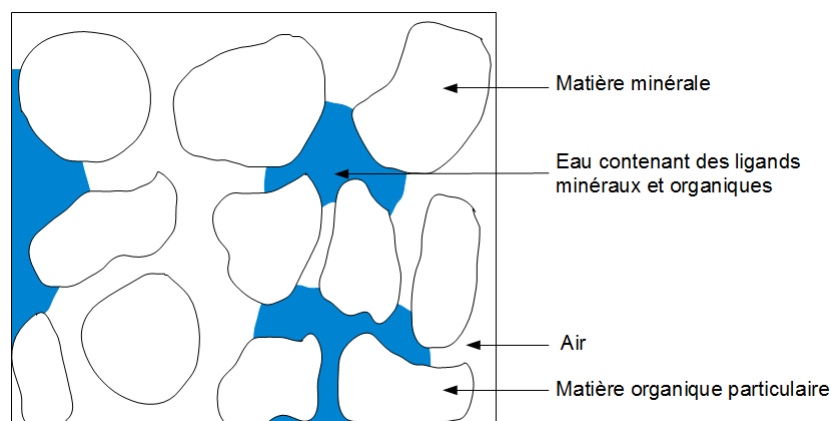


FIGURE 2.1 – Structure du sol.

2.1.2 Sources de contamination du sol

Le sol est le principal réservoir de polluants organiques persistants comme les PCBs (Axelman and Broman, 2001; Harrad et al., 1994), les HAPs (Wild and Jones, 1995) ou les PCDD/Fs (Duarte-Davidson et al., 1996). Ceux-ci peuvent y être déposés de façon ponctuelle ou diffuse. Les dépôts ponctuels sont généralement caractérisés par de fortes concentrations. Il peut s'agir de fuites à partir de dispositifs de stockage de matières premières, de déversement d'huiles de

vidange ou de décharges. Parmi les sources diffuses, on retrouve des applications directes comme l'épandage qui peut constituer une source de pesticides pour les sols agricoles. Le sol est également affecté par les retombées d'émissions atmosphériques d'origine proche ou lointaine. Ces retombées peuvent être sous forme humide (précipitations) ou sèche (dépôt de particules ou diffusion gazeuse). On parle alors de pollution diffuse venant de la concentration de fond atmosphérique. Enfin le sol peut être contaminé par l'irrigation si l'eau appliquée au sol est contaminée.

2.1.3 Processus de transfert dans les sols

Une fois déposés au sol, le devenir des polluants dans ce milieu dépend de deux facteurs : la rétention et la persistance (Lemière, 2001). Le premier correspond à la capacité du polluant à migrer ou non dans le sol. La rétention dépend de propriétés intrinsèques au polluant comme sa capacité à interagir avec les particules du sol ou les ligands en solution. Ainsi, si une substance est hydrophile elle pourra migrer par advection de l'eau et rejoindre la nappe phréatique ; si elle a au contraire une forte affinité pour la matière organique elle sera immobilisée dans les couches superficielles du sol ou pourra migrer sous l'effet d'organismes ; si elle est volatile elle pourra se trouver sous forme gazeuse et être émise dans l'atmosphère. Le deuxième facteur, la persistance, traduit le fait qu'un polluant va être plus ou moins facilement dégradable. Ces facteurs dépendent donc des propriétés de la substance considérée, mais également des propriétés du sol (contenu en matière organique, porosité du sol) et des conditions du milieu, notamment la température et l'humidité.

Les substances chimiques peuvent être présentes sous les trois phases du sol (solide, liquide ou gazeuse). De plus, elles peuvent changer de phase : sous forme solide, elles peuvent se solubiliser et être transportées par l'eau ; sous forme liquide, elles peuvent au contraire être précipitées ou adsorbées par les particules du sol, ou au contraire se volatiliser ; sous forme gazeuse, elles peuvent être dissoutes. Ces échanges sont représentés dans la figure 2.2.

Nous présentons ci-après un inventaire non exhaustif des phénomènes physiques qui facilitent ou retardent la migration de polluants à travers le sol. Ils sont classés selon la phase dans laquelle se trouvent les polluants dans le sol. La figure 2.2 résume l'ensemble de ces processus.

Transport en phase liquide

Si un polluant se trouve sous forme liquide, son déplacement va dépendre du mouvement des molécules d'eau sous l'effet du processus d'advection. L'advection de l'eau à travers le sol s'effectue à une vitesse qui dépend de la teneur en eau dans le sol. Si cette teneur est supérieure à l'humidité dite "à la capacité au champ", l'eau va s'écouler vers des couches plus profondes, jusqu'à la zone saturée. Si elle est au contraire inférieure à la teneur dite "au point de flétrissement", l'eau va remonter depuis les nappes par capillarité pour alimenter le sol et les plantes. Des modèles de transport de solutés dans les milieux poreux (par exemple le modèle Hydrus) utilisent des lois pour déterminer le lien entre le contenu en eau dans le sol et des grandeurs hydrodynamiques comme la conductivité hydraulique ou la pression (Brooks and Corey, 1964; Van Genuchten, 1980). D'autres modèles plus simples, de type "réservoir", permettent de déterminer le contenu en eau à partir d'un bilan en eau faisant intervenir différents phénomènes : la pluie et l'irrigation comme apports, la percolation comme processus de migration vers la zone non saturée, la contribution de la nappe phréatique, et l'évapotranspiration comme un terme de perte. Le contenu en eau dépend également des propriétés du sol comme sa porosité et sa masse volumique. Les polluants ne sont pas transportés à la vitesse de l'eau car il existe des échanges entre l'eau et la phase solide induisant un retard dans leur migration.

Les substances en solution sont également soumises à la diffusion moléculaire qui est le principal processus de transport des molécules en l'absence d'écoulement et qui est régie par le gradient de concentration de la substance chimique dans les différentes couches du sol.

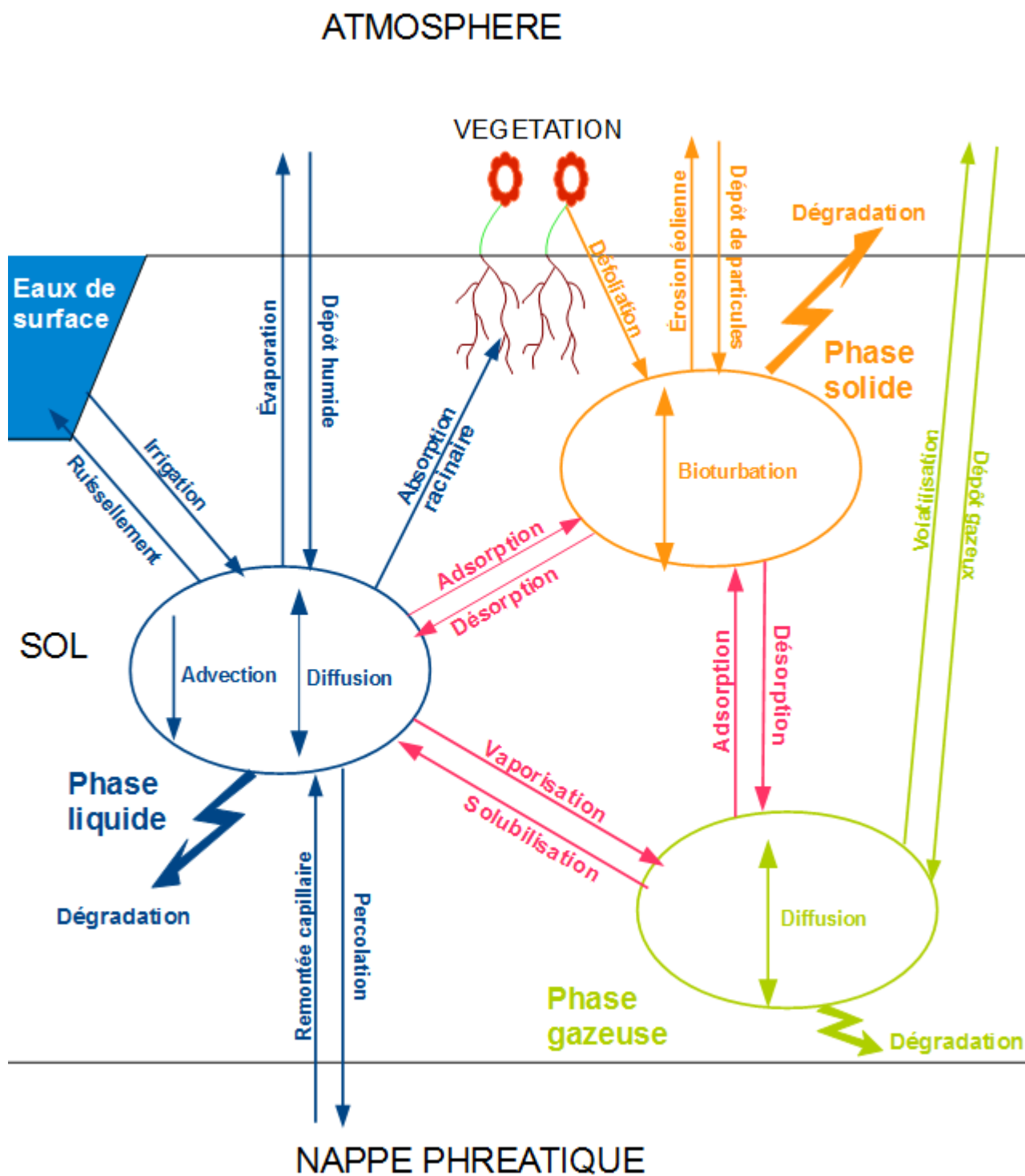


FIGURE 2.2 – Phénomènes physiques ayant lieu dans le sol selon les phases du polluant et échanges avec les autres milieux.

De plus, le sol est une matrice nourricière qui permet la vie d'une multitude d'espèces animales et végétales (Mackay, 2001). Les racines des plantes se trouvent en effet dans le sol, elles y puisent l'eau nécessaire au fonctionnement de la plante. Les substances chimiques présentes dans le sol sous forme liquide peuvent ainsi être absorbées par les plantes. L'absorption dépend de la quantité d'eau prélevée mais aussi du contenu en matière organique qui peut empêcher le transfert de polluants depuis l'eau du sol vers les racines. Une fois captés par les racines, les polluants peuvent migrer vers les parties aériennes des plantes par translocation (Briggs et al., 1982; Bromilow and Chamberlain, 1995; Trapp, 2000). Quand les feuilles tombent ou que les plantes meurent, les polluants sont restitués au milieu et peuvent être remobilisés (Gouy, 1993).

Transport en phase solide

Le passage des phases liquide ou gazeuse à la phase solide s'appelle l'adsorption. Cette notion a été définie par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme l'enrichissement d'une ou plusieurs espèces chimiques sur une interface (Calvet, 1989). Ces interactions sont variées : échanges d'ions, transfert de charges, forces de Van Der Waals, interactions polaires. L'adsorption dépend de la substance chimique, de l'adsorbant mais aussi des propriétés du sol. La teneur en matière organique dans le sol a un rôle prépondérant dans l'adsorption d'une substance. Le pH, l'humidité et la température jouent également un rôle dans ce processus. Une fois adsorbés, les polluants organiques persistants ont tendance à rester immobilisés. Toutefois, les particules du sol peuvent migrer, emportant avec elles les substances adsorbées, principalement sous l'effet de trois mécanismes : la bioturbation, la cryoturbation et le mouvement à travers les fissures formées suite à l'assèchement du sol, appelé dryoturbation (Rodriguez, 2006). La bioturbation correspond à la perturbation du sol par l'activité biologique. Ce phénomène est très complexe car il implique un très grand nombre d'espèces (Giller et al., 1997; Hågvær, 1998), allant de micro-organismes (de taille inférieure à 0,1 mm de diamètre) jusqu'à des petits mammifères, qui agissent de différentes manières sur la structure du sol. Ainsi, les vers de terre ingèrent des particules du sol, avec une préférence pour la matière organique, et les déposent régulièrement à la surface (Tomlin et al., 1995). De même, les fourmis et les termites creusent de larges galeries sous le sol et construisent des monticules à la surface, altérant ainsi le profil du sol (Debruyne and Conacher, 1994). Certains rongeurs comme les écureuils, mais aussi les taupes et les marmottes, créent également des tunnels dans le sol jusqu'à leur terrier, créant par là-même des irrégularités dans les sols. L'impact de la bioturbation dépend des espèces présentes dans le sol, de la taille des différentes populations, mais aussi de la profondeur de sol perturbé et du taux de renouvellement de sol effectué par chaque espèce. La cryoturbation englobe quant à elle le soulèvement du sol par le gel et son tassement par le dégel. L'impact de la cryoturbation dépend de l'humidité, du taux de gel et du type de roches et de sols (Benedict, 1970). L'assèchement du sol peut aussi provoquer des fissures dans le sol qui vont influencer les processus de transport dans les sols. Rodriguez (2006) rapporte que le transport de particules dans le sol est dominé par la bioturbation. Toutefois, dans des conditions climatiques extrêmes, en particulier dans les zones polaires ou les régions les plus sèches, la cryoturbation ou la dryoturbation peuvent jouer un rôle plus important. L'homme a également un impact sur le transport de particules. En effet, le labour pratiqué sur les terres agricoles mélange les couches superficielles des sols cultivés, ajoutant ainsi une perturbation ponctuelle du sol à l'activité continue des animaux.

Transport en phase gazeuse

Les composés chimiques sous forme gazeuse peuvent migrer à travers le sol par diffusion moléculaire. La volatilisation est le processus physique correspondant au passage à l'état gazeux d'une substance. Si le polluant se trouve en contact avec l'interface entre le sol et l'atmosphère, il peut être réémis vers l'atmosphère. Ce processus de réémissions nous intéresse particulièrement

en vue du couplage du modèle de sol avec le modèle atmosphérique. La volatilisation dépend de nombreux paramètres du sol, notamment la température et l'humidité. La vitesse du vent favorise également les réémissions. Celles-ci sont aussi influencées par les activités agricoles comme le labour qui restructure la surface du sol. Whang et al. (1993) ont montré que les flux les plus importants ont lieu en milieu de journée lorsque l'activité solaire et l'intensité du vent sont les plus importants. Ces fluctuations diurnes ont aussi été simulées par Van Jaarsveld et al. (1997) en utilisant un modèle d'échange dynamique air-sol. Les phénomènes physiques conduisant aux réémissions sont toutefois assez méconnus et les expériences de terrain visant à mesurer les échanges gazeux sont difficiles à mettre en place. Ainsi, dans leur revue bibliographique, Cousins et al. (1999a) décrivent différentes expériences sur le terrain ou en laboratoire. Les expérimentations font intervenir une "chambre de volatilisation" dans laquelle le sol est placé et qui permet de recueillir et d'analyser l'air échappé. Ces expériences ont fourni des informations utiles sur les facteurs influençant les flux de réémissions, comme l'humidité du sol ou le taux de matière organique dans le sol par exemple. Les études sur le terrain présentent l'inconvénient d'avoir un air au-dessus du sol potentiellement chargé de la substance considérée, ce qui peut affecter le taux de volatilisation et rend difficile la quantification exacte du flux de réémission venant du sol. Les études en laboratoire permettent de dépasser cette limite car on peut purifier l'air au-dessus du sol. En revanche, il peut s'avérer difficile de reproduire un environnement réaliste en laboratoire.

Dégradation

Dans les sols, les polluants sont soumis à différents phénomènes de dégradation : photolyse, hydrolyse ou dégradation biologique. En phase aqueuse, les polluants peuvent être dégradés sous l'effet de la lumière. Cette photodégradation est influencée par l'intensité de la lumière et le type de rayonnement. La biodégradation correspond à la transformation de polluants sous l'action de micro-organismes. Elle dépend du nombre et de l'activité des bactéries présentes dans le sol. Enfin les réactions chimiques sont considérées comme le processus le plus important dans la dégradation des polluants organiques persistants. La dégradation d'un polluant dans les sols dépend de nombreux facteurs du milieu, la température et le pH ayant notamment un effet sur la capacité des molécules à réagir entre elles. On représente souvent la dégradation par un terme cinétique d'ordre 1. Le taux de dégradation est caractérisé par un temps de demi-vie correspondant à la durée nécessaire à la dégradation de la moitié de la quantité initiale d'une substance. Lorsqu'une substance est dégradée, elle est en fait généralement transformée, et les produits de la réaction peuvent aussi être toxiques. On peut remarquer que, par définition, les polluants organiques persistants résistent, à des degrés différents, aux différents types de dégradation.

Autres termes de pertes

Le sol peut s'appauvrir en polluant par dégradation comme on vient de le voir, mais également par des transferts vers les autres milieux. Ainsi, les particules qui se déposent peuvent être remises en suspension (érosion éolienne). Enfin, lors de certains épisodes de pluie, le sol ne peut absorber toute l'eau reçue ; des particules et de l'eau interstitielle sont alors emportées avec l'eau vers les rivières (érosion et ruissellement). Dans les bassins versants en particulier, selon le relief de la région, on va avoir une accumulation de polluants en bas des vallées.

Les polluants organiques persistants sont donc soumis à de nombreux processus qui favorisent leur migration ou leur rétention dans le sol. L'influence relative de ces processus dépend en partie des propriétés du sol, mais également des propriétés physico-chimiques de la substance considérée. Sa solubilité, son affinité à la matière organique, sa volatilité et sa persistance vont notamment jouer un grand rôle dans la détermination de son devenir dans les sols.

2.2 Etat de l'art des modèles existants

2.2.1 Hypothèse de transport unidimensionnel

La plupart des scientifiques traitant la question de la dispersion de polluants organiques persistants dans les sols considèrent des modèles unidimensionnels. Ils considèrent que le transport de polluants est dominé par la migration verticale et que les transports horizontaux peuvent être négligeables. Si on s'intéresse à un sol en particulier, occupant une faible surface, on peut avoir une connaissance assez précise de la structure du sol, ce qui peut influencer sur le transport de polluants. On peut notamment mentionner la possibilité de présence de formation rocheuse près de la surface, qui va perturber l'écoulement de l'eau (qui ne sera plus vertical). Mais la plupart du temps, ces informations ne sont pas disponibles et on doit faire des hypothèses simplificatrices. De plus, quand on réalise des simulations multi-milieux à l'échelle continentale, avec une résolution de l'ordre de 1° en latitude et longitude, on ne peut traiter les effets locaux et on suppose donc une migration moyenne des polluants, dépendant des conditions météorologiques de la maille et des propriétés moyennes du sol. Cette hypothèse paraît donc réaliste pour l'échelle spatiale qui nous intéresse dans notre étude (échelle européenne pour la simulation du chapitre 5). On peut néanmoins remarquer que, pour d'autres types de travaux, cette hypothèse ne sera pas valable. Ainsi, lorsqu'on traite de la pollution intérieure des bâtiments, on est à des échelles de l'ordre de quelques mètres et il apparaît nécessaire de considérer les transferts horizontaux sous les bâtiments.

Quoi qu'il en soit, dorénavant on suppose cette hypothèse de transport unidimensionnel pour tous les modèles considérés, y compris le nôtre.

2.2.2 Comparaison de modèles de sol

Présentation des modèles

Comme nous l'avons présenté dans la section précédente, la migration des polluants à travers les sols, ainsi que les échanges avec l'atmosphère, sont des processus complexes qui ne sont pas tous bien compris à ce jour, et qui ont lieu à des échelles spatiales différentes. Ainsi, pour modéliser ces phénomènes il va falloir réaliser des hypothèses simplificatrices. Tout l'art de la modélisation consiste à comprendre quels sont les phénomènes prépondérants et ceux qu'on peut négliger à l'échelle considérée pour notre étude. Pour nous aider dans ces choix, nous avons effectué une revue d'un certain nombre de modèles de sol. Les modèles décrivant les transferts de contaminants dans les sols peuvent être classés en trois grandes catégories, selon leur degré de complexité :

- (i) Au plus haut degré de complexité on trouve les modèles purement mécanistiques qui sont adaptés pour représenter les processus à l'échelle microscopique, comme les réactions chimiques au niveau moléculaire ou les processus de prélèvement racinaire par les plantes au niveau microscopique. Cependant, du fait de leur lourdeur (temps de calcul, connaissance précise du sol) ils ne sont guère utilisés pour des échelles régionales ou plus larges.
- (ii) On trouve ensuite des modèles mathématiques décrivant les processus intervenant dans les sols en utilisant des variables locales.
- (iii) Enfin, à un niveau de complexité moindre, certains modèles multi-milieux couvrent de grands domaines d'étude, considèrent l'air, le sol, l'eau, les sédiments, la végétation, la nappe phréatique, les animaux, ... comme des compartiments homogènes (il n'y a pas de transport au sein même de chaque compartiment) et se limitent à décrire les transferts entre ces différents milieux.

Voici la liste, non exhaustive, des modèles que nous avons retenus pour notre comparaison :

- (i) le modèle développé par Jury et al. (1983), de l'université de Californie à Riverside, décrit le compartiment de polluants dans le sol et les échanges avec l'atmosphère.

- (ii) CALTOX est un modèle, développé à l'Agence de Protection de l'Environnement de Californie (McKone, 1993), ayant pour but d'évaluer les risques sanitaires liés à la contamination des sols, de l'air, des eaux de surface, des sédiments et des nappes phréatiques. Il inclut un modèle multi-milieux de transport et transformation des contaminants, ainsi qu'un modèle d'exposition humaine multi-voies, incluant l'inhalation, l'ingestion et l'absorption cutanée.
- (iii) PEM (Pesticide Emission Model) est un modèle de sol développé au Canada pour évaluer l'impact de l'application de pesticides sur des sols agricoles (Scholtz et al., 2002). Il est couplé avec une couche de surface atmosphérique et un modèle de végétation (Scholtz and Bidleman, 2006).
- (iv) SimpleBox est un modèle multi-milieux développé aux Pays-Bas et incorporé dans l'outil d'aide à la décision EUSES (European Union System for the Evaluation of Substances). Trois types de sol sont utilisés : naturel, agricole ou urbain. Il permet de calculer les concentrations de polluants à trois échelles : régionale, continentale et globale (Brandes et al., 1996).
- (v) TRIMFate est un modèle, développé par l'Agence de Protection de l'Environnement américaine US-EPA, résolvant explicitement une équation décrivant le mouvement et la transformation de polluants entre différents compartiments. Les sorties de ce modèle, notamment la concentration dans les plantes et les animaux, peuvent être utilisées pour évaluer les risques d'exposition en utilisant un modèle comme TRIMExpo-ingestion.
- (vi) Le modèle XtraFood calcule les transferts de polluants tout au long de la chaîne alimentaire, depuis leur présence dans les différents milieux (air, sol, eau) jusqu'à l'exposition à l'homme de par l'ingestion de végétaux et de viande notamment (Seuntjens et al., 2006).

Structure des modèles de sol

Dans de nombreux travaux traitant du transport multi-milieux de polluants organiques, les modèles utilisés sont souvent très simples et supposent un état d'équilibre entre les différents milieux (SimpleBox, XtraFood). L'accent est mis sur les échanges entre les milieux qui peuvent souvent être plus importants que les processus de transport au sein de ces milieux (Wania et al., 2006). Les polluants sont donc répartis de façon homogène dans tout le profil du sol. On peut néanmoins remarquer que le modèle SimpleBox considère une profondeur du compartiment de sol qui dépend des propriétés du polluant. Ces modèles sont particulièrement adaptés aux problèmes de transport et de dégradation de polluants sur le long terme et à de faibles concentrations. Leur simplicité en a fait des outils très pratiques et utilisés par les décideurs pour évaluer le risque potentiel d'une pollution sur l'homme et les écosystèmes. D'autres modèles utilisent différentes couches pour le sol, chacune représentant une zone particulière du sol. Trois couches sont généralement considérées (Caltex, TrimFate) : (i) la couche de surface, d'une épaisseur de 1 cm, représentant la couche en interaction avec l'atmosphère. Dans cette couche les polluants sont transportés horizontalement via le processus de ruissellement, et soumis à l'érosion, la volatilisation, la photolyse, la biodégradation et l'absorption racinaire par les plantes. Ils peuvent aussi être transférés par advection ou diffusion vers (ii) la couche racinaire. Cette deuxième couche, variant d'une quinzaine de centimètres jusqu'à un mètre, a un contenu en eau plus élevé que la couche de surface et contient de l'argile qui va retenir davantage l'eau. Les polluants sont dégradés par biodégradation et hydrolyse, ils peuvent migrer d'une part vers la couche de surface par diffusion et par remontée capillaire de l'eau, et d'autre part par advection et diffusion vers (iii) la couche non saturée (dite "vadose" en anglais). Cette troisième couche représente le sol compris entre la zone racinaire et la zone saturée. Le contenu en matière organique et la porosité y sont plus faibles. Les polluants migrent alors vers la zone saturée par lixiviation. La nappe peut aussi être considérée comme une couche, généralement supposée comme un compartiment homogène, sans transport à l'intérieur de celle-ci.

Certains modèles divisent le sol en un certain nombre de couches, homogènes ou non, et résolvent l'équation d'advection-diffusion avec dégradation dans le sol de façon numérique. Par exemple,

Cousins et al. (1999c) subdivisent leur compartiment de sol en 15 couches de 1 cm d'épaisseur. L'utilisation de couches plus fines a eu un effet négligeable sur leurs simulations, peut-être parce que celles-ci ont été réalisées sur plusieurs décennies. Dans le modèle PEM, le sol est divisé en 49 couches sur une profondeur de 2 m, avec des couches plus fines (de l'ordre de 2 mm) près de la surface. Enfin il existe des modèles (Jury et al., 1983) qui calculent la concentration dans le sol en utilisant une solution analytique, sous réserve de certaines conditions de stationnarité (voir paragraphe 2.2.2). On peut alors connaître la concentration dans toute la colonne de sol sans considérer de couches.

Equilibres entre les phases

De nombreux modèles d'échanges de polluants organiques entre le sol et l'atmosphère sont basés sur la publication de Jury et al. (1983). Un équilibre entre les trois phases (solide, liquide et gazeuse) est considéré via l'introduction de deux coefficients :

- (i) le coefficient de partage eau-sol K_D , dépendant de l'affinité du polluant avec la matière organique et du contenu en matière organique dans le sol, et représentant le rapport des concentrations dans les phases solide et liquide respectivement ; et
- (ii) la constante de Henry liant concentrations liquide et gazeuse.

Ces coefficients de partition sont déterminés par des relations empiriques qui prédisent la distribution d'un polluant entre deux phases. PEM et XtraFood utilisent également cette méthode. CalTox est un modèle de type fugacité, qui est une façon de représenter l'activité de polluants à faible concentration. La fugacité correspond à la pression partielle exercée par un produit dans une phase ou un compartiment sur un autre (Mackay, 1979, 2001), deux phases en équilibre ayant donc la même fugacité. Avec TrimFate, on peut choisir une des deux méthodes explicitées (partition ou fugacité) pour traiter l'équilibre entre les phases. Enfin, SimpleBox considère une concentration totale dans les sols, comprenant les polluants sous leurs trois phases.

Transports à l'intérieur du compartiment de sol

Jury et al. (1983) considèrent une équation d'advection (phase liquide) - diffusion (phases liquide et gazeuse). PEM est basé sur la même équation et représente donc les mêmes processus. Comme explicité ci-dessus, le modèle CalTox inclut des processus de transport par advection ou diffusion entre ses trois couches de sol. L'adsorption est traitée via les coefficients de partition entre la phase liquide et la phase gazeuse. Le modèle TrimFate prend en compte la diffusion entre les trois couches de sol. Un seul compartiment homogène est considéré pour le sol avec SimpleBox et XtraFood, il n'y a donc pas de mélange par advection ou diffusion. Enfin, tous les modèles traitent la dégradation comme un processus d'ordre 1, représenté par un taux de dégradation (ou d'un temps de demi-vie).

McLachlan et al. (2002) ont revisité le modèle de Jury et al. (1983) en y apportant quelques changements. En effet, plusieurs études (Müller-Lemans and van Dorp, 1996; Farenhorst et al., 2000) ont montré que le transport vertical de la phase sorbée sous l'influence de la bioturbation avait un impact non négligeable sur le devenir des polluants dans les sols. Si la bioturbation est ignorée, un profil très raide est en effet obtenu, ce qui n'est pas en accord avec les études de terrain. McLachlan et al. (2002) ont donc proposé d'ajouter ce processus sous la forme d'un terme de "diffusion solide" pondéré par un coefficient de bioturbation représentant le taux de renouvellement du sol par l'activité animale. Elzein and Balesdent (1995) ont aussi considéré l'advection verticale pour la phase sorbée, mais l'impact de cette modification a été jugé négligeable par McLachlan et al. (2002) comparé à celui de la diffusion. De nombreux autres modèles font intervenir la bioturbation pour évaluer le transport de polluants dans les sols (Cousins et al., 1999c; McKone and Bennett, 2003).

Echanges avec les autres compartiments

Jury et al. (1983) modélisent le transfert gazeux entre le sol et l'atmosphère par une loi de Fick (c'est-à-dire le gradient de concentration gazeuse entre le sol et l'atmosphère), la concentration gazeuse juste au-dessus de la surface étant supposée nulle. Le coefficient d'échange lié à ce gradient de concentration est calculé de différentes manières selon les polluants. Dans SimpleBox ce coefficient est estimé par un modèle de résistances en série (une résistance pour la partie atmosphère et une pour la partie sol, celle-ci étant traitée comme une paire de résistances en parallèle correspondant à la phase liquide et à la phase gazeuse du sol). Dans CalTox la résistance du côté sol néglige la phase liquide. Dans TrimFate un flux advectif gazeux est considéré, résultant du dépôt humide.

Le dépôt sec des particules est modélisé par la plupart des modèles par une vitesse de dépôt constante des particules. Le dépôt humide dépend quant à lui des précipitations et d'un coefficient de lessivage décrivant la partition de la contamination entre l'eau et l'air. Certains modèles (SimpleBox, Caltox) considèrent que les dépôts sec et humide de polluants provenant de l'atmosphère atteignent en totalité le sol. Autrement dit, l'interception par les plantes n'est pas modélisée. Au contraire une fraction du dépôt est interceptée par la végétation dans les modèles PEM et TrimFate, une partie de ce dépôt intercepté pouvant elle-même atteindre le sol avec un certain retard par la chute des feuilles ou le lessivage dû à la pluie ou au vent. Le modèle de Jury et al. (1983) n'étant pas couplé à un modèle atmosphérique, les dépôts sec particulaire et humide ne sont par conséquent pas modélisés, tout comme les échanges entre le sol et la végétation.

La perte par percolation et le ruissellement vers les eaux de surface sont modélisés pour TrimFate, XtraFood, CalTox et SimpleBox. Enfin l'irrigation est parfois considérée.

Méthodes de résolution

Pour résoudre leur équation d'advection-diffusion avec dégradation, Jury et al. (1983) utilisent une solution analytique, valable si on suppose un état d'équilibre, notamment en ce qui concerne le flux d'eau dans le sol.

Au contraire, dans le modèle PEM, Scholtz et al. (2002) résolvent une équation pour la température et pour l'humidité du sol en même temps que celle de la concentration de polluant. Les équations sont résolues numériquement : spatialement en utilisant la méthode des éléments finis de Galerkin et temporellement par la méthode semi-implicite de Crank-Nicholson.

La concentration prédite par le modèle XtraFood est indépendante de la composante spatiale et peut être explicitée en fonction du temps par une fonction exponentielle, dans le cas d'un apport unique et instantané, sous la forme d'un Dirac donnant une concentration initiale.

Dans les modèles TrimFate, CalTox et SimpleBox, il n'y a pas de transport à l'intérieur du compartiment de sol, et la concentration d'un compartiment est déduite à l'aide des coefficients de transferts entre les compartiments. Toutefois, suite aux travaux de McKone and Bennett (2003) qui ont appliqué la solution à l'état d'équilibre de l'équation de transport de Jury et al. (1983) sous certaines conditions (à savoir une concentration constante dans la première couche de sol et des propriétés du sol uniformes pour toute profondeur), Den Hollander et al. (2004) ont implémenté la solution dans la version 3.0 de SimpleBox.

Tableau récapitulatif

Nous avons synthétisé les spécificités des différents modèles dans le tableau 2.1 ci-après :

TABLE 2.1 – Description des propriétés des modèles étudiés.

Modèle	Jury(1983)	CALTOX	PEM	Simplebox	TrimFate	XtraFood
Compartmentes	sol	air, sol, eau, nappe sédiment	sol	air, eau, sol, végétation sédiment	air, sol, eau, végétation, animal,	air, eau, sol, végétation, animal, homme
Structure du sol	profil continu	3 couches	50 couches de 2 cm	1 couche profondeur variable	3 couches	1 couche
Equilibre entre les phases solide, liquide et gazeuse	coeff. partition liquide-solide liquide-gaz	partition gérée par fugacité	coeff. partition liquide-solide liquide-gaz	une seule phase	coeff. partition ou fugacité	coeff. partition liquide-solide liquide-gaz
Transferts dans le sol	advection diffusion	advection diffusion	advection diffusion	-	diffusion	-
Dégradation	1er ordre	1er ordre	1er ordre	1er ordre	1er ordre	1er ordre
Echanges gazeux avec l'atmosphère	loi de Fick avec $C_{air} = 0$	loi de Fick coeff échange : -1 résistance air -1 résistance sol (gaz)	loi de Fick	loi de Fick coeff échange : -1 résistance air -1 résistance sol (gaz)	flux advectif venant du dépôt humide	coefficient de volatilisation
Dépôt sec particulaire	non	oui	oui	oui	oui	oui
Dépôt humide	non	oui	oui	oui	oui	oui
Autres échanges avec d'autres milieux		percolation	interception dépôt par végétation, percolation	percolation	interception dépôt par végétation, percolation	percolation
Méthode de résolution	solution analytique	coefficients de transfert	schéma numérique	coefficients de transfert	coefficients de transfert	fonction exponentielle en temps

2.2.3 Limites des modèles à une seule couche

Comme on vient de le voir, de nombreux modèles multi-milieux considèrent un certain nombre de compartiments (l'atmosphère, l'eau, les sédiments, le sol, la végétation, les nappes souterraines) à l'intérieur desquels la concentration en polluants est représentée par une valeur. Ce faisant, on suppose que la concentration est répartie de façon homogène dans toute la colonne de sol par exemple. Cette hypothèse n'est pas nécessairement pertinente pour les polluants organiques persistants. En effet ces substances ont la propriété d'avoir une forte affinité à la matière organique particulaire. Ainsi, une fois déposées au sol, elles vont avoir tendance à se fixer très rapidement à la matière organique. La migration est alors limitée et les polluants vont être présents en grande quantité dans les couches superficielles du sol. Sous des conditions d'état d'équilibre (à savoir apport sous forme de Dirac et advection/diffusion permanentes), la solution analytique de l'équation d'advection-diffusion avec dégradation est de la forme :

$$C_{soil}(z) = C_{soil}(0) \exp(-\gamma \times z), \quad (2.1)$$

où γ est un coefficient dépendant des coefficients de diffusion et d'advection, et du taux de dégradation (McKone and Bennett, 2003). La concentration diminue donc de façon exponentielle avec la profondeur. En considérant une concentration homogène dans le sol, les flux de volatilisation et de percolation vont être mal estimés (Den Hollander et al., 2004). En effet, d'une part, pour être réémis les polluants doivent se trouver près de l'interface avec l'atmosphère. D'autre part le flux gazeux entre l'atmosphère et le sol est généralement modélisé comme le gradient de concentration gazeuse entre l'atmosphère et le sol proche de la surface :

$$Flux_{gazeux}(atm - sol) = D \times (C_{atm,g} - C_{surface\ sol,g}), \quad (2.2)$$

où D est un coefficient de diffusion gazeuse.

On comprend dès lors aisément qu'une concentration homogène dans le sol résulte en une sous-estimation de la concentration $C_{surface\ sol,g}$ et donc en une sous-estimation du potentiel de ré-émissions. Au contraire, si on discrétise le sol, on obtiendra un profil qui se rapproche du profil exponentiel et la concentration de la première couche, qui sera utilisée pour calculer le flux gazeux, représentera davantage la concentration réelle de la surface (figure 2.3).

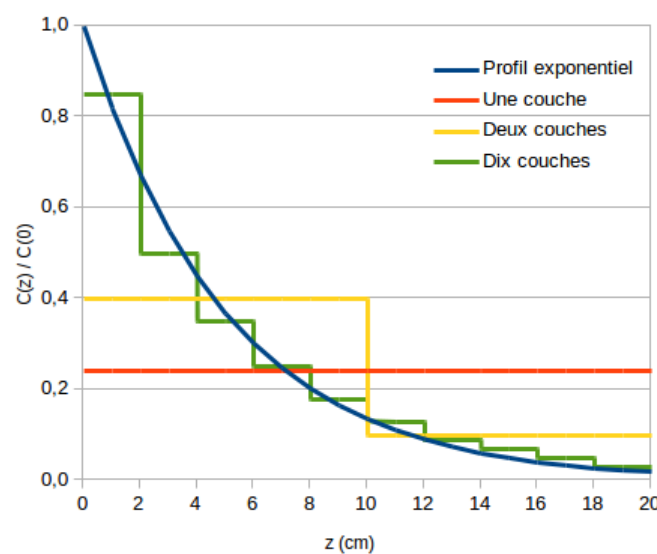


FIGURE 2.3 – Profil type des POPs dans le sol et approximation par un modèle à une ou plusieurs couches.

2.3 Modèle de sol multi-couches

2.3.1 Choix effectués pour notre modèle de sol

Comme la plupart des modèles de sol, nous avons choisi de négliger les transferts horizontaux à l'intérieur du sol. Ainsi tous les tests réalisés dans les sections suivantes considèrent une seule maille et les hétérogénéités entre les types de sol sont représentées par la variation des paramètres dépendant du sol. Comme nous travaillons sur des concentrations (et non des masses) de polluants et avec des flux surfaciques (pour les échanges entre le sol et l'atmosphère), la superficie de la maille n'a pas d'influence.

Le modèle de sol existant dans Polair3D-POP, développé par Queguiner (2008), considérait un compartiment homogène. Les échanges avec l'atmosphère, ainsi que les processus de perte par dégradation et percolation, étaient modélisés. En ayant identifié les limites d'un modèle à une couche dans l'estimation des réémissions depuis le sol vers l'atmosphère (voir paragraphe 2.2.3), nous avons choisi de développer un modèle représentant mieux le comportement des POPs dans le sol. Pour cela nous avons décidé d'utiliser l'équation de transport dans le sol développée par Jury et al. (1983). Néanmoins, comme le suggèrent McLachlan et al. (2002), nous avons rajouté un terme de "diffusion solide" représentant la bioturbation.

En ce qui concerne la méthode de résolution, nous avons choisi une approche numérique en discrétisant le sol en un certain nombre de couches. En effet, la méthode analytique proposée par Jury et al. (1983) n'est valable que dans des conditions stationnaires et n'est donc pas adaptée à terme pour traiter des apports sur de longues périodes (par exemple, décennies à forts niveaux de contamination suivies par des périodes d'interdiction ou de réduction des émissions industrielles). Par ailleurs, cette approche n'est pas réaliste pour prédire l'évolution diurne des réémissions due à la variabilité des conditions météorologiques (spécialement la pluie et les températures).

Dans les sections suivantes, nous présentons d'abord l'équation de transport considérée et les hypothèses faites sur la partition entre les trois phases du sol, puis les conditions aux limites traduisant les échanges avec l'atmosphère ainsi que la percolation vers la zone non saturée, et enfin les équations du bilan en eau visant à obtenir le contenu en eau et la vitesse d'advection de l'eau dans le sol.

2.3.2 Équation d'évolution de la concentration des POPs dans le sol

L'évolution de la concentration totale de polluant dans le sol est décrite par l'équation de transport 1D suivante :

$$\frac{\partial C_{soil}}{\partial t} = \left[D_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial z^2} + D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} + \rho D_S \frac{\partial^2 C_S}{\partial z^2} \right] - v_{adv} \frac{\partial C_L}{\partial z} - \lambda C_{soil} \quad (2.3)$$

où $C_{soil}(\text{g.m}^{-3})$ est la concentration totale dans le sol, $C_G(\text{g.m}_{air}^{-3})$, $C_L(\text{g.m}_{eau}^{-3})$ et $C_S(\text{g.kg}^{-1})$ sont les concentrations gazeuse, liquide et solide du sol, $t(\text{d})$ est le temps, $z(\text{m})$ est la profondeur de sol, $v_{adv}(\text{m.d}^{-1})$ est la vitesse d'advection de l'eau, D_G et $D_L(\text{m}^2.\text{d}^{-1})$ sont les coefficients de diffusion dans les phases gazeuse et liquide (calculés par le modèle de Millington and Quirk (1961), qui requiert des paramètres comme le contenu en eau θ et en air a définis plus bas), $D_S(\text{m}^2.\text{d}^{-1})$ est le coefficient de bioturbation verticale (représentant le transport de matière organique particulaire par le biote), $\rho(\text{kg.m}^{-3})$ est la masse volumique du sol et $\lambda(\text{d}^{-1})$ est le taux de dégradation. L'équation 2.3 peut être écrite sous une forme plus simple en considérant les hypothèses suivantes. La concentration totale dans le sol peut être exprimée comme la somme des concentrations des trois phases pondérée par la proportion de chacune d'entre elles :

$$C_{soil} = \theta C_L + a C_G + \rho C_S \quad (2.4)$$

où $\theta(\text{m}_{eau}^3.\text{m}_{sol}^{-3})$ est le contenu volumétrique en eau et $a(\text{m}_{air}^3.\text{m}_{sol}^{-3})$ le contenu volumétrique en air dans le sol. La porosité ϕ représentant l'espace total occupé par les pores (remplies d'air ou

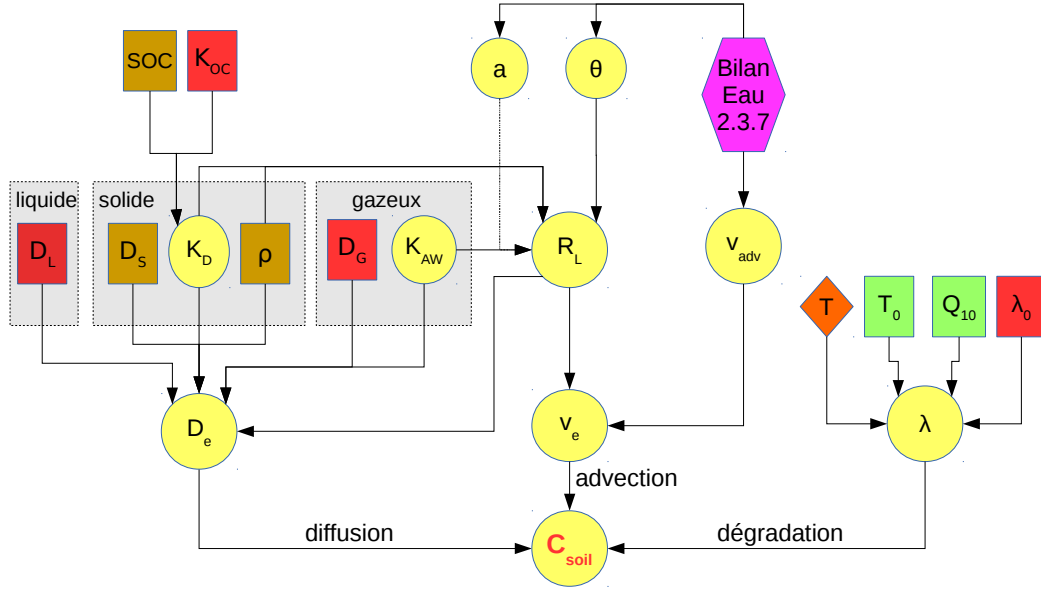


FIGURE 2.4 – Schéma de l'équation d'évolution de la concentration des POPs dans le sol.

d'eau), on a :

$$\phi = \theta + a. \quad (2.5)$$

Par manque de données sur la porosité des sols et du fait de l'incertitude inhérente à ce paramètre, on suppose dans la suite que la porosité est égale au contenu en eau à la capacité au champ $\theta_{fc}(\text{m}^3_{eau} \cdot \text{m}^{-3}_{sol})$, c'est-à-dire au contenu en eau maximal dans le sol avant que l'eau ne coule à travers le sol par gravité.

Comme suggéré dans Jury et al. (1983) nous supposons que les phases gazeuse, liquide et solide sont en équilibre à tout instant. Deux coefficients traduisant cet équilibre sont introduits :

$$K_D = SOC \times K_{OC} = \frac{C_S}{C_L} \quad (2.6)$$

et

$$K_{AW} = \frac{H}{RT} = \frac{C_G}{C_L} \quad (2.7)$$

où $K_D(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$ est le ratio entre la contamination en phase solide et liquide. Les polluants organiques (dans le cas où ils sont électriquement neutres, cas auquel se limite le modèle développé ici) possèdent des solubilités dans l'eau très faibles. Leur adsorption sur les particules solides est fortement dépendante de la teneur en carbone organique dans le sol SOC (sans unité) et du coefficient de distribution carbone organique - eau $K_{OC}(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$ du polluant, comme précisé dans l'équation 2.6. K_{AW} (sans unité) est le coefficient de partage air-eau, $H(\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ est la constante dimensionnelle de Henry, $R(\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ est la constante universelle des gaz et $T(\text{K})$ est la température du sol.

A partir des équations 2.4, 2.6 et 2.7, l'équation 2.3 peut s'écrire :

$$\frac{\partial C_{soil}}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_{soil}}{\partial z^2} - v_e \frac{\partial C_{soil}}{\partial z} - \lambda C_{soil} \quad (2.8)$$

où $D_e(\text{m}^2.\text{d}^{-1})$ est le coefficient effectif de diffusion, $v_e(\text{m}.\text{d}^{-1})$ est la vitesse effective d'advection :

$$D_e = \frac{K_{AW}D_G + D_L + \rho K_D D_S}{R_L}, \quad (2.9)$$

$$v_e = \frac{v_{adv}}{R_L}, \quad (2.10)$$

avec R_L (sans unité) est le facteur de retard de la phase liquide

$$R_L = \rho K_D + \theta + a K_{AW}. \quad (2.11)$$

Le coefficient de retard R_L représente le retard de la phase liquide dû au phénomène d'adsorption aux particules du sol. Le terme "effectif" attaché aux coefficients D_e et v_e représente ce retard en considérant qu'il y a un écart entre la vitesse à laquelle l'eau est advectée dans le sol et la vitesse à laquelle le polluant est globalement advecté (vitesse plus faible en raison de la rétention).

2.3.3 Influence de la température sur les propriétés physico-chimiques des POPs

Equilibre phase liquide / phase gazeuse

La température est un des principaux facteurs influençant l'équilibre entre les phases liquide et gazeuse des POPs. L'enthalpie de volatilisation $\Delta H_{volatilization}(\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$ traduit cette dépendance à la température du coefficient de partage air-eau K_{AW} :

$$K_{AW}(T) = \frac{H(T_0)}{RT_0} \times \exp\left(-\frac{\Delta H_{volatilization}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (2.12)$$

où $T(\text{K})$ est la température à l'interface air-sol et $H(T_0)(\text{Pa}.\text{m}^3.\text{mol}^{-1})$ la constante de Henry à la température de référence $T_0 = 298\text{K}$.

Dégradation

La température, de par son effet sur l'activité bactérienne dans le sol, a également une influence sur la dégradation des polluants. Pour modéliser cette relation entre la température et le temps de demi-vie des POPs dans le sol, nous introduisons un coefficient Q_{10} (sans unité) représentant le rapport entre les temps de demi-vie à deux températures distantes de 10°C , par exemple entre 10°C et 20°C :

$$t_{1/2}(T) = t_{1/2}(T_0) \times Q_{10}^{\frac{T_0 - T}{10}} \quad (2.13)$$

où $t_{1/2}(d)$ est le temps de demi-vie du polluant dans le sol. Cette approche est généralement utilisée par l'autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA, 2007). La détermination des valeurs de Q_{10} est basée sur la relation d'Arrhenius qui lie un taux de réaction chimique à la température et à son énergie d'activation E_a .

En utilisant la relation liant le temps de demi-vie et la dégradation

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad (2.14)$$

on en déduit une relation liant dégradation et température :

$$\lambda(T) = \lambda(T_0) \times Q_{10}^{\frac{T - T_0}{10}}. \quad (2.15)$$

2.3.4 Partition de la concentration atmosphérique entre les phases gazeuse et particulaire

Les POPs sont présents dans l'atmosphère sous forme gazeuse et particulaire. Comme pour le sol, on suppose un équilibre entre ces deux phases et on définit un coefficient de partage entre ces phases permettant de calculer cette partition Φ et ainsi calculer la concentration dans l'air de la phase particulaire C_{air}^{part} et de la phase gazeuse C_{air}^{gas} :

$$C_{air}^{part} = \Phi \times C_{air} \quad (2.16)$$

et

$$C_{air}^{gas} = (1 - \Phi) \times C_{air}. \quad (2.17)$$

Deux méthodes existent pour calculer la partition Φ : la “méthode de Junge” et la “méthode de Harner” (Cousins et al., 1999a).

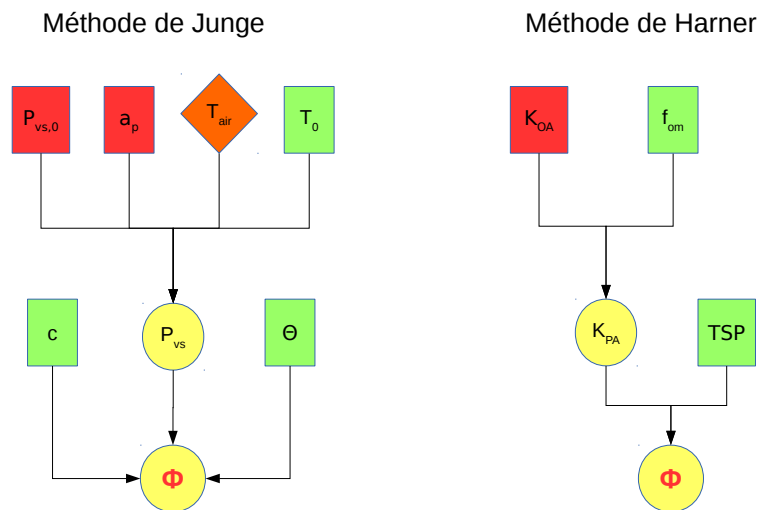


FIGURE 2.5 – Schéma de la détermination de la partition atmosphérique entre les phases gazeuse et particulaire avec les méthodes de Junge (à gauche) et de Harner (à droite).

Méthode de Junge

La méthode proposée par Junge and Suffet (1977) est basée sur la surface spécifique des particules Θ ($m^2.m^{-3}$) et sur la pression de vapeur du polluant à la température ambiante P_{vs} (Pa) :

$$\Phi = \frac{c\Theta}{P_{vs} + c\Theta} \quad (2.18)$$

où c est une constante dépendante de la masse molaire du polluant et de la température, supposée égale à 0.17 Pa.m pour des aérosols de fond (Junge and Suffet, 1977) et Θ vaut $1,5.10^{-4}$ pour des aérosols de fond (Whitby, 1978). La pression de vapeur saturante peut s'écrire comme suit :

$$P_{vs} = P_{vs}^0 \exp\left(-a_p\left(\frac{1}{T_{soil}} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (2.19)$$

où $a_P(K)$ est le coefficient de pression de vapeur dépendant de la température et P_{vs}^0 la pression de vapeur saturante à $T_0 = 298K$, coefficients décrits en Annexe A. Les deux paramètres c et Θ sont généralement fortement incertains et difficilement accessibles.

Méthode de Harner

La deuxième approche (Harner and Bidleman, 1998) est également basée sur deux paramètres, mais qui sont a priori plus facilement accessibles. Elle a donc été choisie pour notre étude du modèle de sol. Les deux méthodes seront toutefois testées dans le chapitre sur la modélisation multi-milieus (chapitre 4).

La fraction Φ de polluant associé aux particules est donnée par :

$$\Phi = \frac{K_{PA}TSP}{1 + K_{PA}TSP} \quad (2.20)$$

où $TSP(\mu g_{particles}.m^{-3})$ est la concentration massique totale des particules dans l'air et $K_{PA}(m^3.\mu g_{particles}^{-1})$ est le coefficient de partage entre le gaz et les particules, calculé ainsi (Harner and Bidleman, 1998) :

$$\log(K_{PA}) = \log(K_{OA}) + \log(f_{om,air}) - 11,91 \quad (2.21)$$

avec K_{OA} (sans unité) le coefficient de partage entre l'octanol et l'air et $f_{om,air}$ (sans unité) la fraction de matière organique dans l'air.

2.3.5 Echanges avec l'atmosphère

La condition aux limites supérieure de l'équation 2.8 représente les échanges avec l'atmosphère :

$$\frac{\partial C_{soil}}{\partial z} \Big|_{z=0} = (F_{soil}^{wet} + F_{soil}^{dry,p} + F_{air-soil}^{dry,gas}) \times \Delta t \quad (2.22)$$

où F_{soil}^{wet} , $F_{soil}^{dry,p}$ et $F_{air-soil}^{dry,gas}$ ($g.m^{-2}.d^{-1}$) sont respectivement le flux de dépôt humide, le flux de dépôt sec des particules et les échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère, et $\Delta t(d)$ est le pas de temps.

Les paragraphes suivants présentent la modélisation de ces flux. La modélisation est simplifiée car le sol est considéré comme nu et les champs météorologiques utilisés sont limités. Dans le chapitre 4 (partie 4.5) consacré à la modélisation multi-milieus, ces flux sont redéfinis en incluant des processus plus complexes, notamment l'interception de POPs par la végétation, l'effet du vent ou le rôle des nuages dans le dépôt humide.

Dépôt humide

Le dépôt humide est calculé à partir de l'intensité de la pluie et de la concentration de polluants dans les précipitations :

$$F_{soil}^{wet} = Rain \times C_{inrain} \quad (2.23)$$

où $Rain(m.d^{-1})$ est la quantité de pluie et $C_{inrain}(g.m^{-3})$ est la concentration de polluant dans les gouttes.

Dépôt sec particulaire

Le dépôt sec issu de la phase particulaire de l'air est gouverné par une vitesse de dépôt sec v_{dry}^{part} (m.d⁻¹) :

$$F_{soil}^{dry,part} = v_{dry}^{part} \times C_{air}^{part} \quad (2.24)$$

où v_{dry}^{part} (m.d⁻¹) est la vitesse de dépôt sec particulaire et C_{air}^{part} (g.m⁻³) est la concentration de polluant lié aux particules.

Échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère

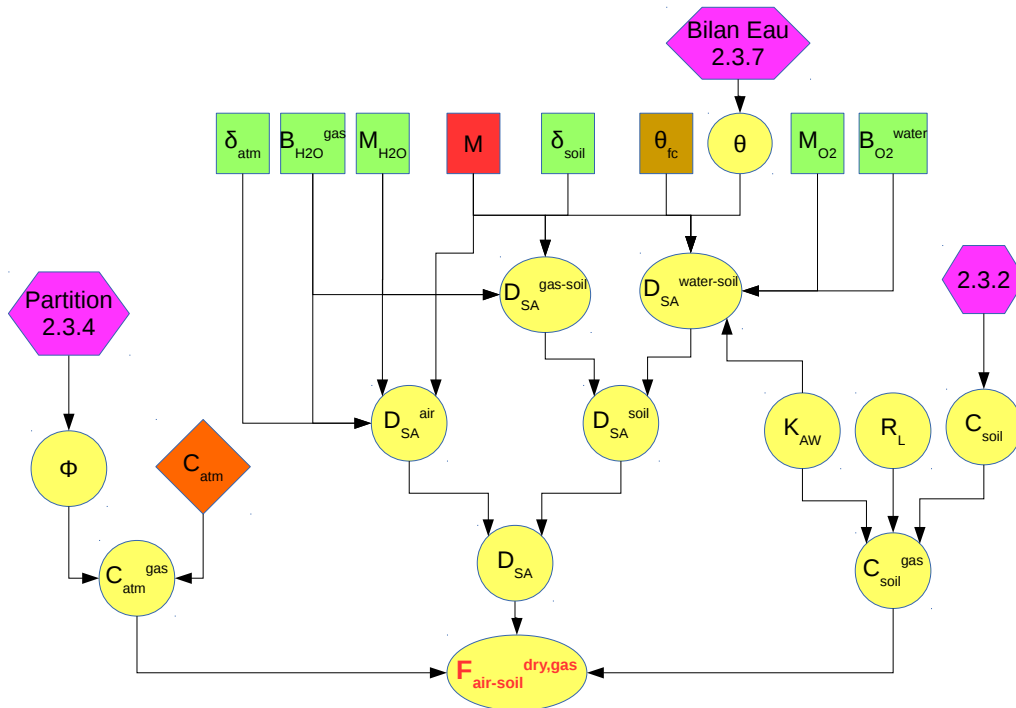


FIGURE 2.6 – Schéma des échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère.

Enfin, à l'interface entre la surface du sol et l'atmosphère, un flux net gazeux $F_{air-soil}^{dry,gas}$ (g.m⁻².d⁻¹) entre le sol et l'atmosphère est donné par la différence de fugacité entre les deux milieux :

$$F_{air-soil}^{dry,gas} = D_{SA}(C_{air}^{gas} - C_G(0)) \quad (2.25)$$

où $C_G(0)$ (g.m⁻³_{sol}) est la concentration gazeuse à la surface du sol et D_{SA} (m.d⁻¹) est le coefficient de transfert massique global entre le sol et l'atmosphère. Le flux $F_{air-soil}^{dry,gas}$ peut être divisé en un flux de dépôt gazeux et un flux de réémissions :

$$F_{air-soil}^{dry,gas} = GaseousDeposition - Reemission \quad (2.26)$$

où

$$GaseousDeposition = D_{SA} \times C_{air}^{gas} \quad (2.27)$$

et

$$Reemission = D_{SA} \times \frac{K_{AW}}{R_L} \times C_{soil}(0). \quad (2.28)$$

$D_{SA}(\text{m.d}^{-1})$ est équivalent à l'inverse d'une résistance (i.e une conductance) en électricité. Comme dans le modèle SimpleBox, il est assimilé à deux conductances en série, à savoir le coefficient de transfert massique dans l'air proche de la surface $D_{SA}^{air}(\text{m.d}^{-1})$, et le coefficient de transfert massique global dans le sol $D_{SA}^{soil}(\text{m.d}^{-1})$:

$$\frac{1}{D_{SA}} = \frac{1}{D_{SA}^{air}} + \frac{1}{D_{SA}^{soil}}. \quad (2.29)$$

Le coefficient représentant la partie atmosphérique s'écrit :

$$D_{SA}^{air} = \frac{B_{H_2O}^{gas}}{\delta_{air}} \times \left(\frac{M_{H_2O}}{M} \right)^{1/2} \quad (2.30)$$

où $B_{H_2O}^{gas}(\text{m}^2.\text{d}^{-1})$ est la diffusivité de l'eau dans le gaz, $\delta_{air}(\text{m})$ est l'épaisseur de la couche limite atmosphérique, $M_{H_2O}(\text{g.mol}^{-1})$ est la masse molaire de l'eau et M est la masse molaire du polluant.

Le coefficient représentant la partie sol, D_{SA}^{soil} , est composé pour sa part de deux conductances en parallèle représentant la diffusion à travers le sol dans les pores remplis d'eau ou de gaz :

$$D_{SA}^{soil} = D_{SA}^{gas-soil} + D_{SA}^{water-soil} \quad (2.31)$$

où $D_{SA}^{gas-soil}(\text{m.d}^{-1})$ (respectivement $D_{SA}^{water-soil}$) est le coefficient de transfert gazeux (respectivement liquide) dans le sol. Ces deux coefficients sont estimés par Millington and Quirk (1961) :

$$D_{SA}^{gas-soil} = \frac{B_{H_2O}^{gas}}{\delta_{soil}} \times \left(\frac{M_{H_2O}}{M} \right)^{1/2} \times \frac{(\theta_{fc} - \theta)^{10/3}}{\theta_{fc}^2} \quad (2.32)$$

$$D_{SA}^{water-soil} = \frac{B_{O_2}^{water}}{\delta_{soil}} \times \left(\frac{M_{O_2}}{M} \right)^{0.6} \times \frac{\theta^{10/3}}{\theta_{fc}^2} \times \frac{1}{K_{AW}} \quad (2.33)$$

où $B_{O_2}^{water}(\text{m}^2.\text{d}^{-1})$ est la diffusivité de l'oxygène dans l'eau, $B_{H_2O}^{gas}(\text{m}^2.\text{d}^{-1})$ la diffusivité de l'eau dans l'air, $\delta_{soil}(\text{m})$ est l'épaisseur de la couche limite dans le sol, $M_{O_2}(\text{g.mol}^{-1})$ est la masse molaire de O_2 et $M_{H_2O}(\text{g.mol}^{-1})$ la masse molaire de H_2O .

TABLE 2.2 – Valeur des paramètres constants.

Parameter	Unit	Value
$B_{H_2O}^{gaz}$	$\text{m}^2.\text{d}^{-1}$	2,21
$B_{O_2}^{eau}$	$\text{m}^2.\text{d}^{-1}$	$1,6.10^{-4}$
M_{H_2O}	g.mol^{-1}	18
M_{O_2}	g.mol^{-1}	32

2.3.6 Echanges avec les autres milieux

La condition aux limites inférieure modélise l'advection vers la zone non saturée :

$$\left(\frac{\partial C_{soil}}{\partial z} \right)_{z=20} = v_e \times C_{soil}(z = 20, t) \times \Delta t \quad (2.34)$$

Pour estimer le ruissellement et l'érosion à l'échelle locale (au niveau des bassins versants), il faudrait disposer des données de relief du sol. Or, l'objectif de cette thèse est de réaliser des

simulations à l'échelle européenne. Les mailles sont par conséquent trop grandes pour pouvoir traiter ces phénomènes de façon précise. Nous nous sommes donc contentés de représenter le ruissellement par un terme de perte d'ordre un. En citant Duarte-Davidson et al. (1996), Cousins et al. (1999a) affirment que la resuspension des particules est un processus négligeable par rapport aux émissions gazeuses, même pour les polluants les moins volatils. Nous avons donc décidé de ne pas prendre en compte ce processus. En ce qui concerne la végétation, elle n'est pas prise en compte dans ce chapitre où nous considérons un sol nu. En revanche, les phénomènes d'interception d'une partie du dépôt (sec ou humide) par les plantes et de prélèvement racinaire sont traités dans le chapitre 4 relatif au modèle multi-milieux.

2.3.7 Bilan en eau

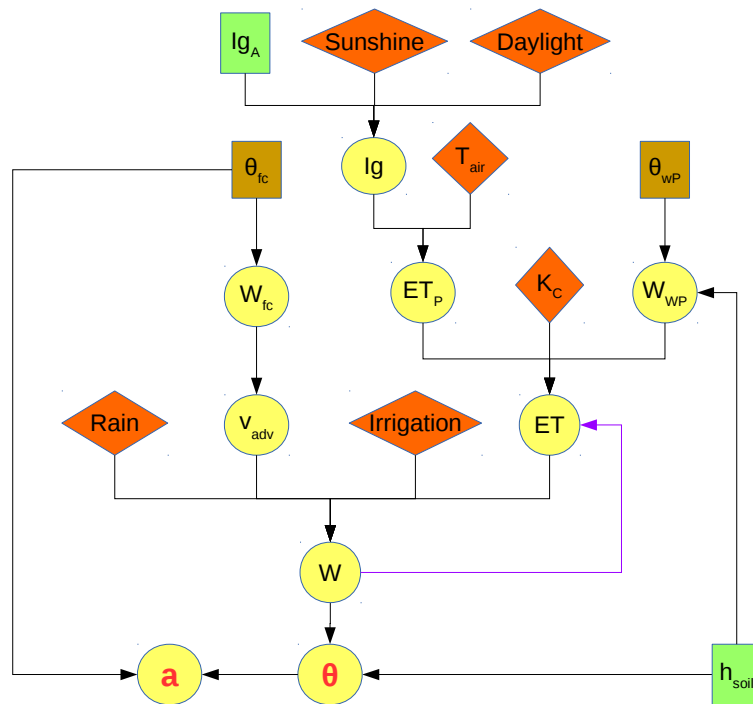


FIGURE 2.7 – Schéma du bilan en eau dans le sol.

Comme expliqué au paragraphe 2.1.3, il existe plusieurs méthodes pour déterminer la teneur en eau dans le sol. Les lois de type van Genuchten ou Corey-Brooks sont difficilement applicables dans le contexte de la modélisation multi-milieux à échelle régionale ou globale car il existe une grande variabilité spatiale et temporelle dans la détermination des grandeurs hydrodynamiques comme que la conductivité hydraulique. Un modèle de type réservoir a donc été choisi pour calculer le contenu en eau dans le sol θ ainsi que la vitesse d'advection v_{adv} . Pour cela, un bilan en eau est réalisé à chaque pas de temps :

$$\frac{dW}{dt} = Rain(t) + Irrigation(t) - v_{adv}(t) - ET(t) \quad (2.35)$$

où $W(m)$ est le contenu réel en eau dans le compartiment du sol, $v_{adv}(m.d^{-1})$ est le flux descendant de percolation et $ET(m.d^{-1})$ est l'évapotranspiration.

Cette dernière est calculée à partir du coefficient cultural K_C (sans unité) et de l'évapotranspi-

ration potentielle $ET_P(\text{m.d}^{-1})$:

$$ET = ET_P \times K_C \times \min\left(1, \frac{W}{W_P}\right) \quad (2.36)$$

où $W_P(\text{m})$ est le contenu en eau correspondant à une condition de stress pour les plantes. L'évapotranspiration potentielle est exprimée selon la formule de Turc (1961) comme une fonction de la température de l'air $T_{air}(^{\circ}\text{C})$ et du rayonnement solaire global $Ig(\text{J.cm}^{-2}.\text{d}^{-1})$:

$$ET_P = 0,4 \times \frac{T_{air}}{T_{air} + 15} \times \frac{Ig + 50}{30} \quad (2.37)$$

où le rayonnement solaire global est défini chaque jour à partir du rayonnement maximal $Ig_A(\text{J.cm}^{-2}.\text{d}^{-1})$, de la durée de luminosité et d'ensoleillement (h)

$$Ig = Ig_A \left(0,18 + 0,62 \times \frac{\text{sunshine}}{\text{daylight}}\right) \quad (2.38)$$

Enfin, la vitesse d'advection v_{adv} est calculée grâce au contenu en eau réel W :

$$v_{adv} = \max\left(0, \frac{W - W_{fc}}{\Delta t}\right) \quad (2.39)$$

où $W_{fc}(\text{m})$ est le contenu en eau réel à la capacité au champ ($W_{fc} = \theta_{fc} \times h_{sol}$) et $h_{sol}(\text{m})$ est la profondeur du compartiment de sol.

2.4 Évaluation du modèle

2.4.1 Présentation du modèle MERLIN-Expo implémenté sous Ecolego

Le modèle de sol développé pendant ma thèse est issu d'un travail effectué au sein du LNHE dans le cadre du projet européen 2-FUN (Full-chain and UNCertainty approaches for assessing health risks in FUTURE eNvironmental scenarios), devenu 4FUN. Son objectif est de proposer une librairie de modèles multi-milieux (MERLIN-Expo) afin d'évaluer les risques sanitaires suite à l'exposition d'une population humaine à divers polluants, en suivant l'évolution de ces substances depuis leur émission jusqu'à leur absorption (par ingestion, inhalation ou contact cutané). Pour cela, des modèles multi-milieux (incluant entre autres l'atmosphère, le sol, la végétation, l'eau, les animaux) décrivant les différents modes de transport des polluants dans l'environnement sont couplés avec des modèles PBPK (physiologically-based pharmacokinetic) qui évaluent l'absorption, la distribution, le métabolisme et l'excrétion des polluants chez l'homme à partir de la physiologie et de la biochimie de l'organisme ainsi que des propriétés physico-chimiques des polluants.

Le logiciel Ecolego (*ecolego.facilia.se*), développé par une entreprise suédoise (Facilia) et utilisé pour créer des modèles dynamiques et réaliser des simulations déterministes et probabilistes, a été choisi pour réaliser les simulations numériques de notre modèle. Pour simplifier la visibilité de modèles parfois complexes, Ecolego se propose de les représenter par une matrice décrivant les interactions entre les différents sous-systèmes : sur la diagonale de cette matrice se trouvent les différents compartiments du modèle, et on dispose les interactions entre ces compartiments sur les autres éléments de la matrice (voir figure 2.8). La figure 2.9 représente la matrice correspondant au modèle de sol explicité à la section 2.3. Ecolego offre une grande variété de solveurs pour résoudre les équations présentes dans les modèles (Runge-Kutta, Adams-Bashforth-Moulton, Rosenbrock, ...). Il permet en outre de réaliser des analyses de sensibilité (méthodes locales et globales) pour évaluer l'influence des paramètres du modèle sur l'estimation de certaines propriétés. Nous avons utilisé cet outil dans le chapitre suivant (chapitre 3) afin d'identifier les processus clés impliqués dans la détermination des réémissions du sol vers l'atmosphère.

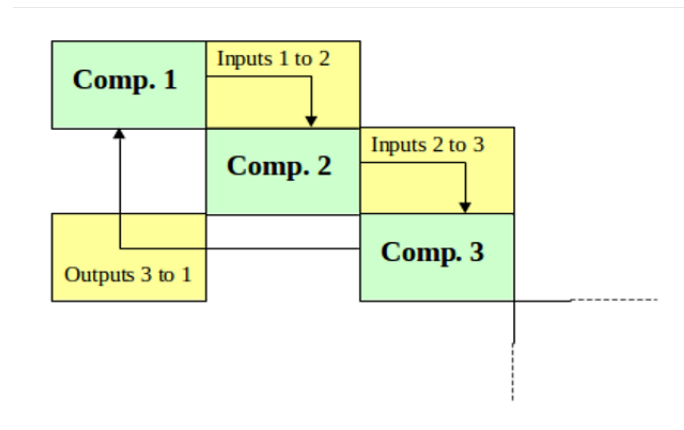


FIGURE 2.8 – Représentation des échanges entre différents sous-systèmes par une matrice au sein du logiciel Ecolego.

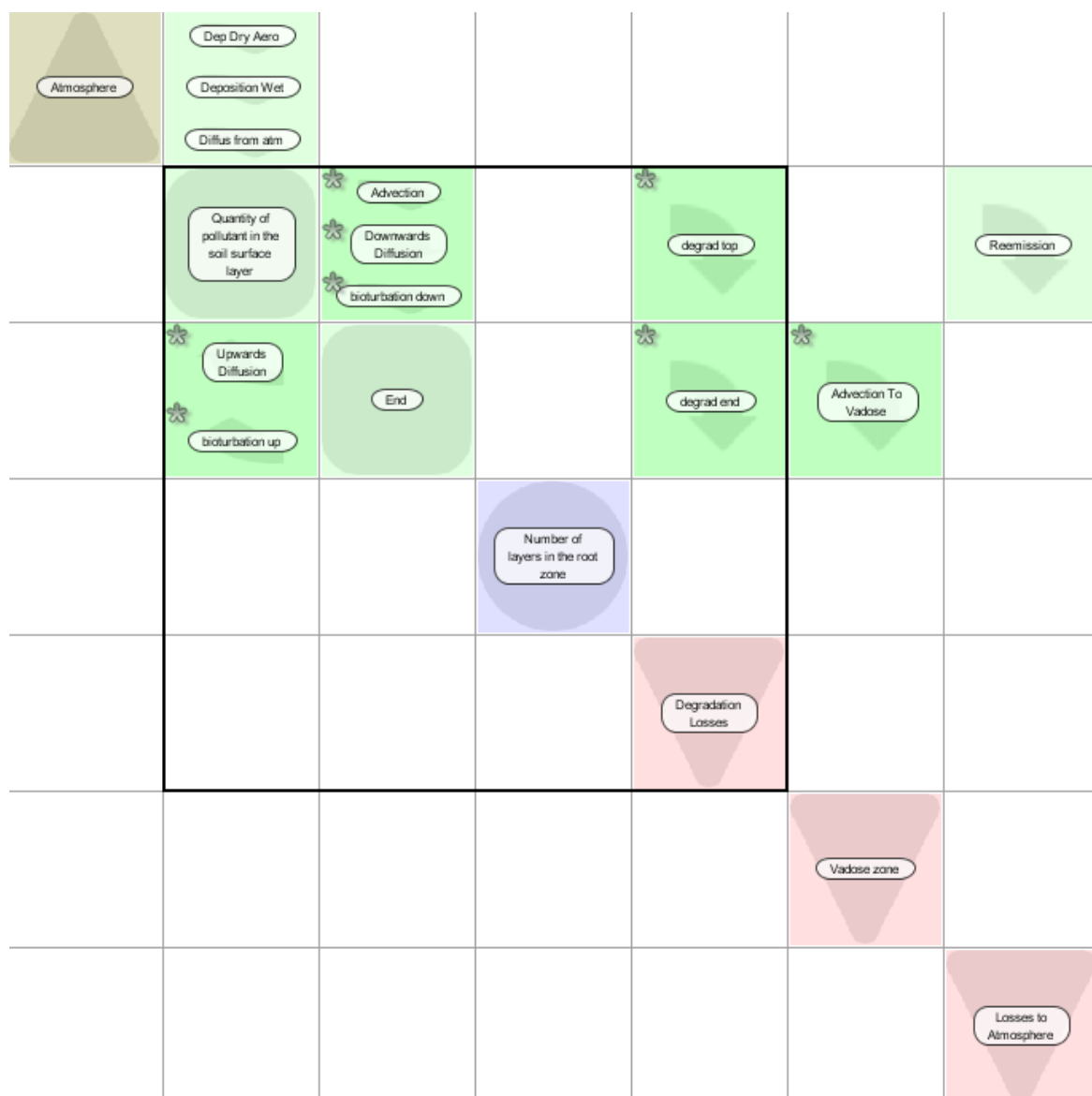


FIGURE 2.9 – Matrice Ecolego correspondant à notre modèle de sol.

2.4.2 Présentation des Mesures expérimentales

Les sites

Afin d'éprouver la capacité de notre modèle à représenter les processus ayant lieu dans les sols, nous avons décidé de comparer les résultats obtenus avec des mesures expérimentales. Nous avons choisi pour cela des données issues d'un article de Cousins et al. (1999b) concernant des HAPs et des PCBs. Des carottes ont été prélevées à partir de quatre sites en Angleterre, deux dans le Sud-Est du pays, à la station expérimentale Rothamsted (Park Grass et Broadbalk), deux autres en Ecosse, près d'Aberdeen (Hartwood) et de Motherwell (Glensaugh). Les échantillons considérés sont issus de sols variés, que ce soit en terme de composition (matière organique, structure du sol), de couvert végétal (prairie, bois, lande) et d'exposition aux contaminations via les dépôts (voir Cousins et al. (1999b)).

Nous avons réalisé des simulations sur une durée suffisamment longue pour atteindre un équilibre. Ceci a permis de comparer nos résultats aux données expérimentales. Hollander et al. (2007) donnent trois critères qu'un sol doit vérifier pour être considéré comme en état d'équilibre :

- (i) l'absence d'activités anthropiques, spécialement l'agriculture ;
- (ii) des dépôts et des émissions à peu près constantes ;
- (iii) l'homogénéité du sol en termes de texture et de matière organique.

Selon eux, les sites de Park Grass et Broadbalk sont conformes à ces trois critères alors que ceux de Glensaugh et Hartwood ne respectent pas le troisième.

Les polluants

Des échantillons prélevés dans le sol ont été extraits des fractions de PCB et de HAP, fractions qui ont été analysées par chromatographie gazeuse (GC) pour les PCBs et liquide (HPLC) pour les HAPs. 53 congénères des PCBs et 14 HAPs ont été quantifiés et une concentration totale de HAPs et de PCBs à différentes profondeurs entre 0 et 20 cm en a été déduite. Le lecteur pourra se référer à l'article de Cousins et al. (1999b) s'il désire plus de détails concernant les méthodes d'extraction des HAPs et des PCBs.

2.4.3 Données d'entrée utilisées pour la simulation

Notre objectif n'est pas de calibrer nos paramètres pour chaque simulation, c'est-à-dire de les ajuster pour obtenir des résultats numériques aussi proches que possible des données expérimentales. Au contraire, nous voulons construire un modèle le plus général possible, qui pourra ensuite être utilisé dans de nombreux cas d'étude et notamment couplé à un modèle atmosphérique à des échelles continentales.

Nous avons procédé en deux étapes pour évaluer notre modèle. Nous avons tout d'abord réalisé nos simulations avec des valeurs de meilleure estimation, choisies comme décrit dans les paragraphes suivants. Puis nous avons réalisé des simulations probabilistes en faisant varier les paramètres selon une loi décrite également ci-dessous. Le choix des lois est justifié de manière plus précise dans le chapitre 3. Ceci nous permet de prendre en compte les nombreuses incertitudes dans la détermination des paramètres.

Propriétés du sol et conditions météorologiques

Le lessivage de la phase solide (érosion) ou liquide (ruissellement) est modélisé par un coefficient $\lambda_{wash-off}$. Le ruissellement dépend de la solubilité du polluant mais par souci de simplification et dans la mesure où ce processus n'apparaît pas a priori comme le plus important, nous avons choisi une valeur constante (3.10^{-6} d^{-1}). Concernant la bioturbation, une valeur de $D_s = 1.10^{-6} \text{ m}^2.\text{d}^{-1}$ a été choisie, comme préconisé par Rodriguez (2006). Pour les simulations

probabilistes, on a fait varier D_s de manière uniforme entre 5.10^{-8} et $5.10^{-6} \text{ m}^2.\text{d}^{-1}$.

Comme on s'intéresse à un état stationnaire, on considère une température moyenne, donnée pour chaque site dans Cousins et al. (1999b). Le contenu en matière organique a été obtenu en faisant la moyenne pondérée de l'horizon minéral et de l'horizon organique. Ces données sont résumées dans le tableau 2.3.

TABLE 2.3 – Valeurs choisies pour les conditions météorologiques et les propriétés du sol, conformément aux caractéristiques des sites (Cousins et al., 1999b).

Site	Park Grass	Broadbalk	Glensaugh	Hartwood
Température moyenne ($^{\circ}\text{C}$)	9,2	9,2	7,3	7,1
Précipitations annuelles (mm)	717	717	1056	1045
Contenu en carbone organique	3,4%	2,9%	11,1%	12,4%
Masse volumique du sol ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)	1350	1350	1350	1350

Caractéristiques des polluants

Dans leur Annexe 2, Hollander et al. (2007) estiment les propriétés des HAPs et des PCBs. Elles sont reprises dans le tableau 2.4 ci-dessous.

TABLE 2.4 – Paramètres dépendant des polluants considérés.

Paramètre	λ (d^{-1})	K_{oc} (sans unité)	M ($\text{g}.\text{mol}^{-1}$)	H ($\text{Pa}.\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
HAP	$9,5.10^{-4}$	$1,07.10^5$	239	$6,77.10^{-3}$
PCB	3.10^{-5}	$1,63.10^6$	326	12,2

Dépôt

L'évaluation d'un modèle en comparant les concentrations calculées avec des mesures expérimentales n'est pas chose aisée. En effet, une mesure témoigne d'une pollution du sol à un instant donné qui n'est pas facilement reproductible. Il n'est pas évident de retrouver l'historique qui a conduit au niveau de contamination d'un sol. L'idéal serait de comparer modèle et expérimentation dans des conditions stationnaires. Ceci étant, les polluants organiques persistants sont assez stables dans les sols. De plus, d'après la publication originale (Cousins et al., 1999b), deux des sols (Hartwood et Glensaugh) n'ont pas été perturbés pendant plusieurs années avant la prise d'échantillon. En raison du manque de données disponibles, nous avons testé plusieurs flux de dépôt et nous avons choisi, en utilisant la méthode des moindres carrés, celui qui donnait des concentrations les plus proches des observations. Concernant les simulations probabilistes, on a choisi de faire varier le dépôt de + à -20% autour de la valeur choisie pour la simulation déterministe.

2.4.4 Comparaison Modèle / Mesures

La figure 2.10 montre les mesures expérimentales réalisées par Cousins et al. (1999b) ainsi que les résultats de nos simulations. La courbe jaune correspond à la simulation de meilleure estimation, et les courbes orange et verte donnent respectivement la valeur correspondant au 5^e percentile (i.e. il y a 5% de simulations donnant des valeurs inférieures) et au 95^e percentile (i.e. il y a 5% de simulations donnant des valeurs supérieures). La plupart des points de mesure sont compris entre le 5^e et le 95^e percentile, et ceux qui n'y sont pas en restent tout de même assez proches.

En accord avec la forme de l'équation de notre modèle, la concentration diminue avec la profondeur pour toutes nos simulations. Quant aux profils expérimentaux, la concentration diminue

également de façon générale. Cependant, on peut remarquer une augmentation de la concentration sur les deux ou trois premiers centimètres (figures a, b, c et e). Ceci s'explique d'après Cousins et al. (1999b) par la corrélation entre le contenu en carbone organique dans le sol, qui croît sur les premiers centimètres avant de décroître assez fortement, et la concentration de HAP

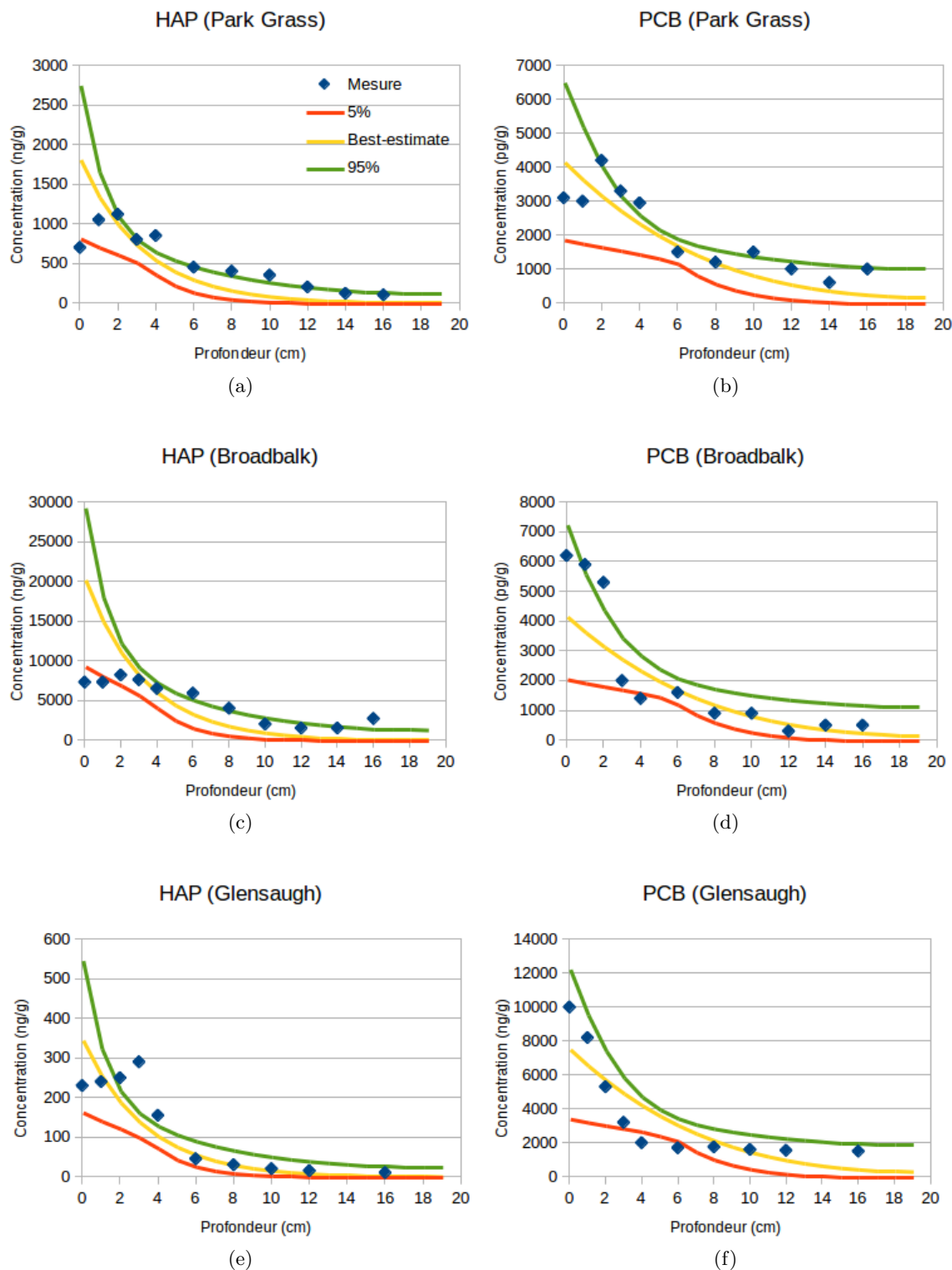


FIGURE 2.10 – Mesures expérimentales issues de Cousins et al. (1999b) et profils de concentration issus de simulations de meilleure estimation ou de simulations probabilistes.

et de PCB. Notre modèle ne peut reproduire cette relation car *SOC* est supposé constant dans le profil de sol. Ceci est une limite du modèle mais on a fait ce choix car l'objectif de cette thèse est de coupler un modèle de sol à un modèle atmosphérique à l'échelle européenne, et il apparaît irréaliste d'avoir un relevé du profil de carbone organique dans les 20 premiers centimètres du sol à cette échelle. Ainsi, nous avons préféré tester la pertinence de notre modèle tel qu'il serait utilisé dans nos simulations multi-milieux, afin d'être conscients de ses limites.

Hormis ce comportement sur les tous premiers centimètres, notre modèle donne des résultats très satisfaisants pour les profils (b), (d) et (e). Il a davantage de difficultés à traiter le cas des profils (a) et (c) : pour épouser le profil expérimental on doit utiliser des valeurs de dépôts qui sont sûrement trop importantes. A l'inverse, les profils raides, comme sur la figure 2.10(d), sont également difficiles à modéliser. Nous avons choisi de ne pas montrer les résultats pour Hartwood car le profil de HAP et de PCB est très irrégulier avec trois phases : (i) une augmentation d'un facteur 5 entre le premier et le deuxième centimètre ; (ii) une baisse abrupte entre 3 et 5 cm ; (iii) une concentration très faible au-delà 5 cm. Ceci s'explique sûrement par le profil de carbone organique qui est égal en moyenne à 36% entre 1 et 5 cm puis chute à 4.5% entre 5 et 20 cm. Notre modèle se révèle incapable de représenter de telles variations de concentration.

On peut conclure de cette comparaison que le modèle est globalement satisfaisant même s'il ne peut reproduire toutes les spécificités des sites, notamment le profil de carbone organique dans les sols.

2.5 Profondeur d'enfouissement

2.5.1 Motivation et définition

De nombreuses observations expérimentales (Cousins et al., 1999b; Landry et al., 2004, 2006; Jacobson et al., 2005) ainsi que des simulations (Jury et al., 1983; Hollander et al., 2007) ont mis en évidence que les polluants organiques persistants ne sont pas distribués de façon homogène dans le sol. Leur concentration diminue avec la profondeur. Quand on suppose des conditions d'équilibre, la concentration suit un profil exponentiel selon la profondeur (Hollander et al., 2007). Malgré cela, comme expliqué dans la partie 2.2, de nombreux modèles multi-milieux considèrent un compartiment homogène pour le sol par souci de simplicité du modèle et donc de temps de calcul. L'épaisseur de ce compartiment est généralement fixe pour tous les polluants. Par exemple, d'après le travail de Shatalov et al. (2004) ayant pour but de comparer plusieurs modèles multi-milieux utilisés pour caractériser le transport longue distance des POPs (i.e. EVN-BETR, DEHM-POP, G-CIEMS, CAM-POPs, MSCE-POP, ClimoChem et SimpleBox), on peut noter que la profondeur du compartiment de sol varie entre 0,1 et 15 cm. Ceci signifie d'une part que les polluants déposés au sol sont dilués dans un volume variable selon les modèles, et d'autre part que pour un modèle donné ce volume est le même quelque soit le polluant. Cependant, la profondeur d'enfouissement des polluants dépend de ses propriétés ainsi que des facteurs environnementaux comme :

- (i) l'affinité du polluant à la matière organique dans le sol, qui est liée à sa solubilité ;
- (ii) le taux de dégradation du polluant dans le sol, qui pourra plus facilement migrer s'il est persistant ;
- (iii) l'humidité dans le sol, qui dépend des conditions météorologiques comme la pluie et l'évapotranspiration et qui gouverne le mouvement de l'eau dans le sol (percolation ou remontée capillaire) ;
- (iv) les processus biologiques comme l'absorption et de polluants par les racines des plantes, ou la bioturbation.

McKone and Bennett (2003) ont introduit la notion de profondeur d'enfouissement d_p définie ainsi :

$$d_p = \frac{v_e + \sqrt{v_e^2 + 4kD_e}}{2k}. \quad (2.40)$$

Cette équation prend en compte la vitesse d'advection, le coefficient de diffusion et le taux de dégradation. Néanmoins, d'autres paramètres influencent également cette profondeur, comme les coefficients de partition entre les phases du sol, les paramètres du sol (densité, porosité) et la bioturbation.

En prenant en compte ces considérations, nous avons décidé de réaliser une étude ayant pour objectif de déterminer quelle épaisseur de sol choisir pour notre modèle. Nous avons ainsi défini une "profondeur d'enfouissement" p_e comme étant la zone dans laquelle on retrouve 90% de la masse totale du polluant. L'objectif est double : (i) on cherche une profondeur suffisante pour chaque polluant, (ii) on cherche à minimiser le nombre de couches dans notre modèle afin de réduire le temps de calcul.

Nous avons dans un premier temps effectué une analyse de sensibilité permettant d'évaluer l'impact de différents paramètres sur cette profondeur d'enfouissement. Ceci nous a permis d'identifier deux paramètres liés au polluant, l'affinité à la matière organique (K_{oc}) et la persistance (λ), comme étant ceux qui ont une grande influence sur cette profondeur. Dans un deuxième temps nous avons alors poussé plus avant notre étude en nous contentant de faire varier ces deux facteurs.

2.5.2 Méthodologie

Propriétés générales

Pour cette analyse de sensibilité nous avons supposé des couches de 1 cm sur une profondeur de 30 cm. Cette profondeur nous a semblé suffisante pour tous les polluants organiques persistants. Les simulations ont été lancées sur une durée suffisamment importante pour atteindre un état stationnaire (on suppose qu'on a atteint un état stationnaire lorsque la variation relative annuelle devient inférieure à 1%). Ceci permet d'avoir un profil stable et d'en déduire la profondeur d'enfouissement. Ce faisant, nous avons également dû prendre une valeur moyenne pour certaines grandeurs, comme la vitesse d'advection ou le contenu en eau dans le sol, ce qui n'est pas très réaliste. Pour rester dans ces conditions d'équilibre, nous avons choisi de considérer un dépôt constant sur toute la période de la simulation. Etant constante, la valeur de ce dépôt influence la concentration dans le sol (si on a un dépôt deux fois supérieur, la concentration sera deux fois supérieure) mais n'a pas d'impact sur la profondeur d'enfouissement.

Types de sols

Pour mesurer l'influence de la composition du sol dans la migration des POPs, nous avons modélisé 4 types de sol : sable, limon, argile et organique. Ceux-ci sont différenciés par 4 paramètres : le contenu en eau à la capacité au champ θ_{fc} et au point de flétrissement θ_{wp} , la masse volumique ρ et le contenu en matière organique SOC . Ces données ont été récupérées à partir des travaux de Ray K. Linsley (1982) et sont résumées dans le tableau 2.5. Le sable est le polluant qui retient le moins l'eau, qui est le plus dense et qui contient le moins de matière organique. A l'opposé le sol organique est naturellement riche en carbone organique et a une plus grande capacité de rétention d'eau.

Conditions météorologiques

Pour mesurer l'impact des conditions météorologiques nous avons utilisé des mesures de précipitation et de température de cinq villes françaises sur l'année 2011 :

TABLE 2.5 – Description des propriétés des sols utilisés

Type de sol	$\theta_{fc} (m_{eau}^3.m_{sol}^{-3})$	$\theta_{wp} (m_{eau}^3.m_{sol}^{-3})$	$\rho (kg.m^{-3})$	SOC (%)
sable	0,1	0,07	1520	2
limon	0,27	0,13	1360	4
argile	0,4	0,22	1200	7
organique	0,5	0,25	500	25

- (i) Brest, sur la côte bretonne, avec une pluviométrie élevée et des températures modérées ;
- (ii) Angers, plus chaude et moins pluvieuse que Brest ;
- (iii) Nancy, à l'Est, la ville la plus froide ;
- (iv) Marignane, sur la côte méditerranéenne, est chaude et sèche ;
- (v) Montpellier a la même température que Marignane mais est plus humide (voir tableau 2.6).

TABLE 2.6 – Température et précipitation moyennes des villes étudiées (année 2011)

Ville	Température annuelle moyenne ($^{\circ}C$)	Précipitations annuelles cumulées (mm)
Brest	12,3	1006
Angers	13,4	549
Nancy	11,6	641
Marignane	16,2	508
Montpellier	16	645

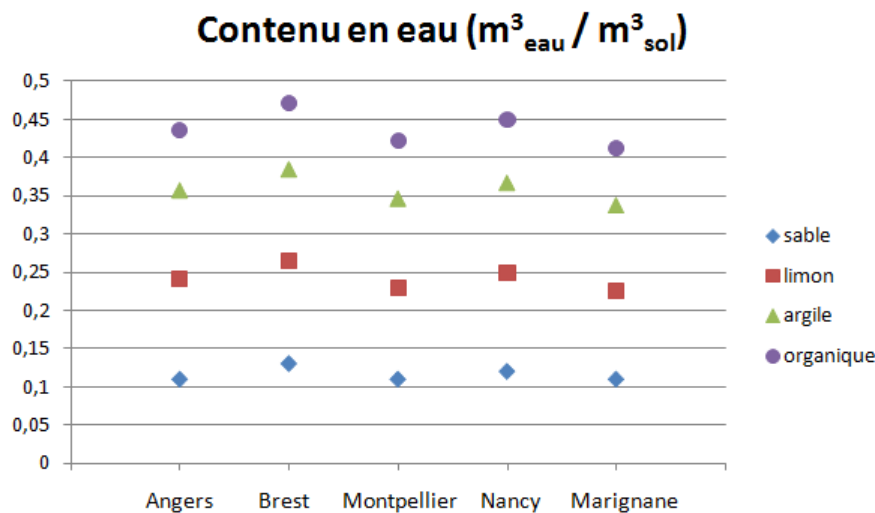


FIGURE 2.11 – Contenu en eau moyen calculé pour 5 villes françaises et 4 types de sol.

Ces données météorologiques ont permis de calculer un contenu en eau moyen dans le sol (en utilisant un bilan en eau) ainsi qu'une vitesse d'advection moyenne, ceci pour chaque ville et chaque type de sol. Le contenu en eau dépend clairement du type de sol (voir la figure 2.11) : il varie de 0,1 (sable) à 0,45 $m_{eau}^3.m_{sol}^{-3}$. En revanche, il dépend peu de la ville considérée. Au contraire, comme illustré sur la figure 2.12, la vitesse d'advection est davantage gouvernée par les conditions météorologiques que par les propriétés du sol. Elle est bien évidemment la plus élevée pour Brest ($v_e = 3,7.10^{-3} m.d^{-1}$), la ville la plus pluvieuse et la plus faible dans la ville la plus sèche, Marignane ($v_e = 2.10^{-3} m.d^{-1}$).

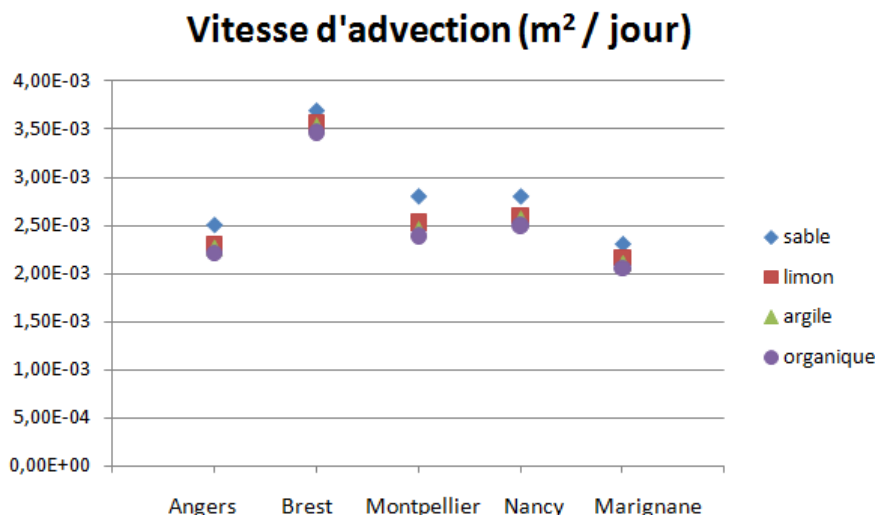


FIGURE 2.12 – Vitesse d'advection moyenne calculée pour 5 villes françaises et 4 types de sol.

Polluants considérés

8 POPs représentatifs ont été sélectionnés pour la détermination de la profondeur d'enfouissement. Le PCB-180 est un polluant très persistant (demi-vie supérieure à 35 ans) de même que le PCB-153. Le PCB-28, le BaP et le HCB ont une durée de demi-vie de 2 à 3 ans, alors que le chlordane et le lindane sont les moins persistants (demi-vie inférieure à 9 mois). Le lindane et l'hexachlorobenzène sont les POPs les moins hydrophobes ($K_{oc} < 10^4$ alors qu'il est supérieur à 10^5 pour le BaP, le PCB-153 et le PCB-180). Le benzo[a]pyrène est très peu volatil ($H < 0,1$ Pa.m³.mol⁻¹) contrairement à l'hexachlorobenzène. Ces propriétés sont résumées dans le tableau 2.7.

TABLE 2.7 – Paramètres dépendant des polluants considérés, temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre et profondeur d'enfouissement

Substance	λ (d ⁻¹)	$\log_{10} K_{oc}$ ^(a) (sans unité)	M (g.mol ⁻¹)	H ^(b) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Temps état équilibre (y)	Profondeur enfouissement (cm)
PCB-180	5.10^{-5} ^(c)	5,29	420	5,14	275	17
PCB-153	1.10^{-4} ^(c)	5,07	250	6,94	147	16
Mirex	$2,3.10^{-4}$ ^(d)	6	545	840	68	14
HCB	6.10^{-4} ^(d)	3,54	284	90,37	58	10
PCB-28	$6,4.10^{-4}$ ^(c)	4,43	250	17,06	55	8
BaP	$9,8.10^{-4}$ ^(e)	5,86	252	0,08	41	7
Lindane	$3,8.10^{-3}$ ^(d)	3,3	290	26	8	5 (sable) 4 (autres sols)
Chlordane	$2,5.10^{-3}$	4,92	410	9,12	8	4

^(a) Sabljic et al. (1995), ^(b) Meylan and Howard (1991), ^(c) Sinkkonen and Paasivirta (2000),
^(d) Scheringer (1997), ^(e) Mackay et al. (1992)

2.5.3 Résultats

Le temps nécessaire pour atteindre un état stationnaire varie entre 8 et 280 ans selon les polluants (tableau 2.7). Comme on pouvait le prévoir, plus un polluant est persistant et plus le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire est important.

La dernière colonne du tableau 2.7 indique la profondeur d'enfouissement calculée pour les différents polluants. Quelle que soit la nature du sol et la ville considérée, la profondeur d'enfouissement (p_e) est identique sauf pour le lindane, où p_e est supérieure de 1 cm pour le sable par rapport aux autres sols. On en déduit que les caractéristiques du sol, ainsi que les conditions météorologiques, ne semblent pas avoir d'impact significatif sur la profondeur d'enfouissement pour les polluants considérés. Cela s'explique par le fait que les POPs sont hydrophobes et ils migrent donc peu par advection de l'eau. Le lindane, qui est le POP considéré le plus hydrophile, est d'ailleurs le seul polluant dont la profondeur est quelque peu impactée par le sol. Concernant les propriétés des polluants, on constate à première vue (i.e. à partir des polluants considérés) que le facteur clé dans la détermination de la profondeur d'enfouissement semble être la persistance. En effet les polluants ayant le plus faible taux de dégradation (PCB-180 et PCB-153) sont ceux pour qui p_e est la plus grande. Cela s'explique par la forte affinité des POPs à la matière organique. Etant fixés rapidement aux particules solides du sol, les POPs sont assez peu mobiles dans le sol et leur migration dépend donc de leur persistance.

Afin de déterminer si d'autres facteurs ont une influence, nous avons réalisé une analyse de sensibilité en faisant varier un à un la masse molaire M , le coefficient K_{oc} et la constante de Henry H pour chacun des polluants. M et H n'ont aucun impact, p_e ne variant pas quelque soit le polluant. En revanche en faisant varier suffisamment K_{oc} , on trouve des profondeurs d'enfouissement différentes pour les polluants.

Dans un souci de vouloir déterminer une profondeur d'enfouissement pour tous les POPs, nous avons alors décidé de réaliser une cartographie de p_e en fonction de λ et de K_{oc} . La convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (2001) définit des conditions pour qu'un polluant soit classé comme POP. Ainsi on a choisi de considérer des polluants ayant une durée de vie de 6 mois à 50 ans, ce qui correspond approximativement à un taux de dégradation variant entre $4 \cdot 10^{-5}$ et $4 \cdot 10^{-3} \text{d}^{-1}$. Pour prendre en compte la bioaccumulation, les POPs sont supposés avoir un coefficient octanol-eau (K_{ow}) supérieur à 10^5 . En utilisant différentes relations empiriques liant K_{ow} et K_{oc} , nous avons choisi de considérer des polluants tels que $3 < \log_{10} K_{oc} < 7$. Nous avons alors lancé 1000 simulations en faisant varier de façon aléatoire λ et de K_{oc} (une loi log-uniforme entre les valeurs extrêmes a été choisie).

La figure 2.13 montre les résultats obtenus. La profondeur d'enfouissement varie entre 3 et 20 cm. Le terme de dégradation a un impact beaucoup plus important que le coefficient de partage carbone organique - eau. En effet si on fixe λ , la profondeur d'enfouissement est à peu près constante quelle que soit la valeur de K_{oc} . Ceci est moins vrai pour des valeurs de K_{oc} proches de 1000. Ayant observé que le comportement (de la profondeur d'enfouissement) a l'air de changer pour les POPs les plus hydrophiles, nous avons effectué la même simulation mais en faisant varier cette fois K_{oc} entre 1 et 10^5 . On constate (figure 2.14) que l'affinité des polluants pour la matière organique particulaire (représentée par K_{oc}) devient plus influente que leur durée de demi-vie.

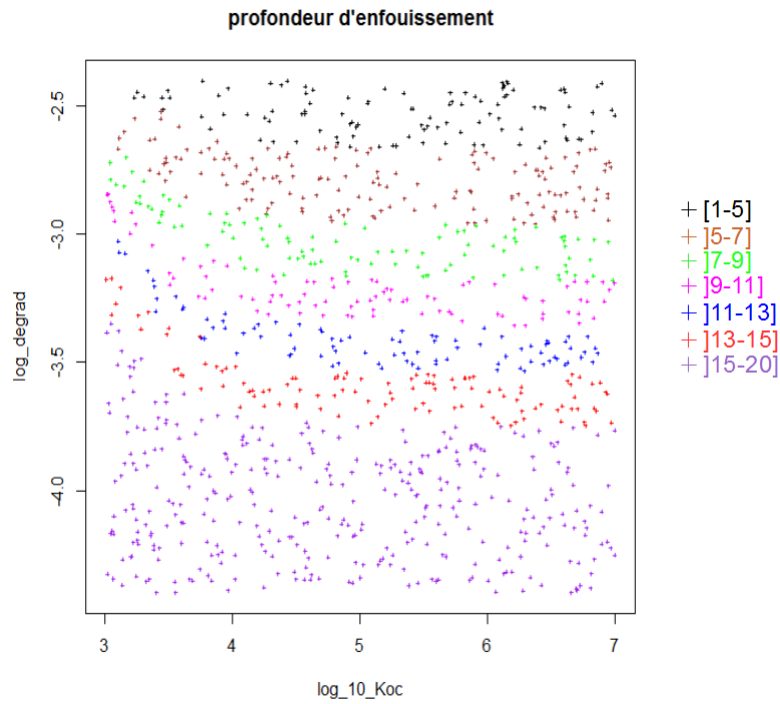


FIGURE 2.13 – Profondeur d'enfouissement (en cm) en fonction du taux du coefficient de partage carbone organique - eau K_{oc} et du taux de dégradation λ .

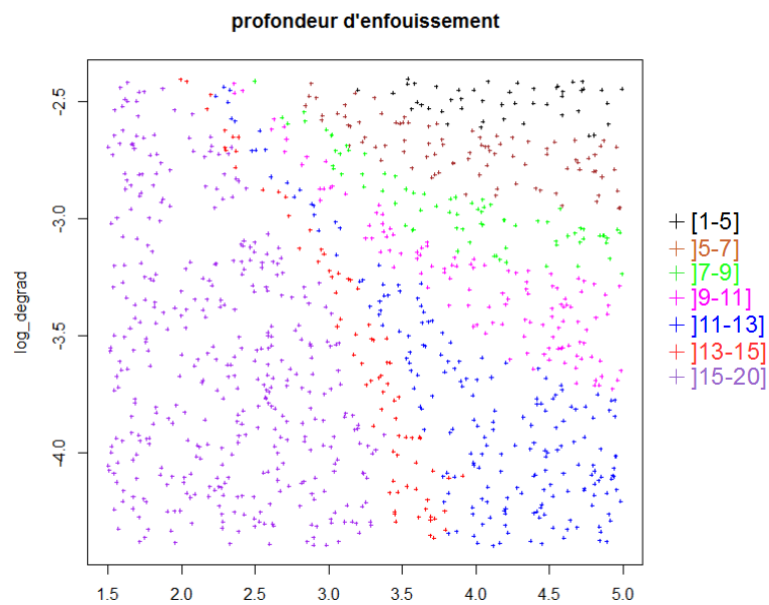


FIGURE 2.14 – Profondeur d'enfouissement en fonction du taux du coefficient de partage carbone organique - eau K_{oc} et du taux de dégradation λ .

2.6 Sensibilité du profil de concentration dans le sol

2.6.1 Méthodologie

Le but de cette section est de comprendre le fonctionnement de notre modèle de sol selon les propriétés du sol et les polluants considérés. Nous cherchons ainsi à savoir quel est l'impact de la variation d'un paramètre sur la concentration à l'état d'équilibre. Nous avons dans un premier temps pensé à faire varier tous les paramètres à la fois afin de se rendre compte de l'influence des différents processus mais il s'est avéré difficile d'interpréter les résultats en isolant l'effet d'un paramètre en particulier. Nous avons alors choisi de faire fluctuer les données d'entrée une par une. L'effet engendré par cette variation pouvant dépendre des propriétés du polluant organique persistant considéré (volatilité, affinité à la matière organique, persistance), les simulations ont été lancées pour 4 substances ayant des propriétés différentes - à savoir le BaP (forte affinité à la matière organique), le PCB-28 (assez forte affinité à la matière organique), le lindane (moins persistant) et le HCB (très volatil) - comme on peut s'en rendre compte dans le tableau 2.7.

Quelques simplifications dans le modèle ont été effectuées. Tout d'abord, comme on s'intéresse à l'état d'équilibre, le dépôt n'a pas été discriminé entre les parties humide et sèche. De plus, il a été supposé constant dans le temps. Nous avons choisi un dépôt surfacique de $50 \text{ ng.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ pour tous les polluants afin de pouvoir comparer leur comportement dans le sol à dépôt identique. La température de l'année 2011 pour Brest et un contenu en eau constant ($\theta = 0,2$) ont été considérés pour chaque simulation (pour les simulations durant plus de 365 jours, on a répété les températures de 2011 sur plusieurs années). On a choisi une profondeur de 20 cm, qui semble suffisante pour contenir la quasi-totalité de la masse des 4 polluants (voir partie sur profondeur d'enfouissement), et des couches de 1 cm ont été choisies.

2.6.2 Résultats généraux

Une première simulation a été réalisée pour comparer le profil de concentration des 4 polluants. Nous avons utilisé les paramètres de meilleure estimation utilisés pour le calcul de la profondeur d'enfouissement. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.8. On peut tout d'abord remarquer que les deux POPs les moins concentrés sont le lindane et l'hexachlorobenzène, avec une concentration moyenne de 20 ng.kg^{-1} . En ce qui concerne le lindane, c'est le polluant le moins persistant donc il se dégrade plus vite et sa concentration à l'équilibre est par conséquent plus faible. Quant au HCB, il est plus persistant que le BaP mais il est beaucoup plus volatil et les réémissions tendent à diminuer sa présence dans le sol, ce qui explique que sa concentration moyenne dans le sol soit plus faible que celle du BaP. Ce dernier a le profil le plus raide avec un facteur 200 entre la couche de surface et la couche située à 20 cm de profondeur. Ceci s'explique par son affinité à la matière organique qui implique qu'il ne va pas beaucoup migrer dans les sols. Enfin, le HCB a un profil très homogène dans le sol dû à sa mobilité exprimée par sa faible valeur de K_{OC} .

TABLE 2.8 – Concentration de la première couche de sol, concentration moyenne dans le sol et concentration de la dernière couche pour la simulation de meilleure estimation. Les concentrations sont données en ng.kg^{-1}

Polluant	1ère couche [0-1 cm]	Moyenne [0-20 cm]	Dernière couche [19-20 cm]
BaP	1000	200	5
PCB-28	500	150	20
lindane	90	20	0,5
HCB	20	20	15

2.6.3 Contribution de chaque processus

Nous avons identifié 6 processus majeurs gouvernant l'évolution de la concentration dans le sol dans notre modèle : la diffusion liquide et gazeuse, la bioturbation, l'advection, la dégradation et les réémissions. Afin de déterminer la contribution relative de chacun d'entre eux, nous avons lancé six simulations par polluant, avec pour chacune d'entre elles un processus manquant. Nous avons ainsi pu déterminer le pourcentage de concentration (concentration moyenne ainsi que concentrations de la première et de la dernière couche) dû à chaque phénomène. L'adsorption n'a pu être prise en compte car notre modèle est basé sur l'équilibre dynamique entre les différentes phases. Il n'était donc pas possible de supprimer ce processus pour lancer nos simulations. La figure 2.15 représente la contribution de chaque processus à la concentration moyenne (a), à la concentration de la couche de surface (b) et à la concentration du dernier centimètre de sol du modèle (c).

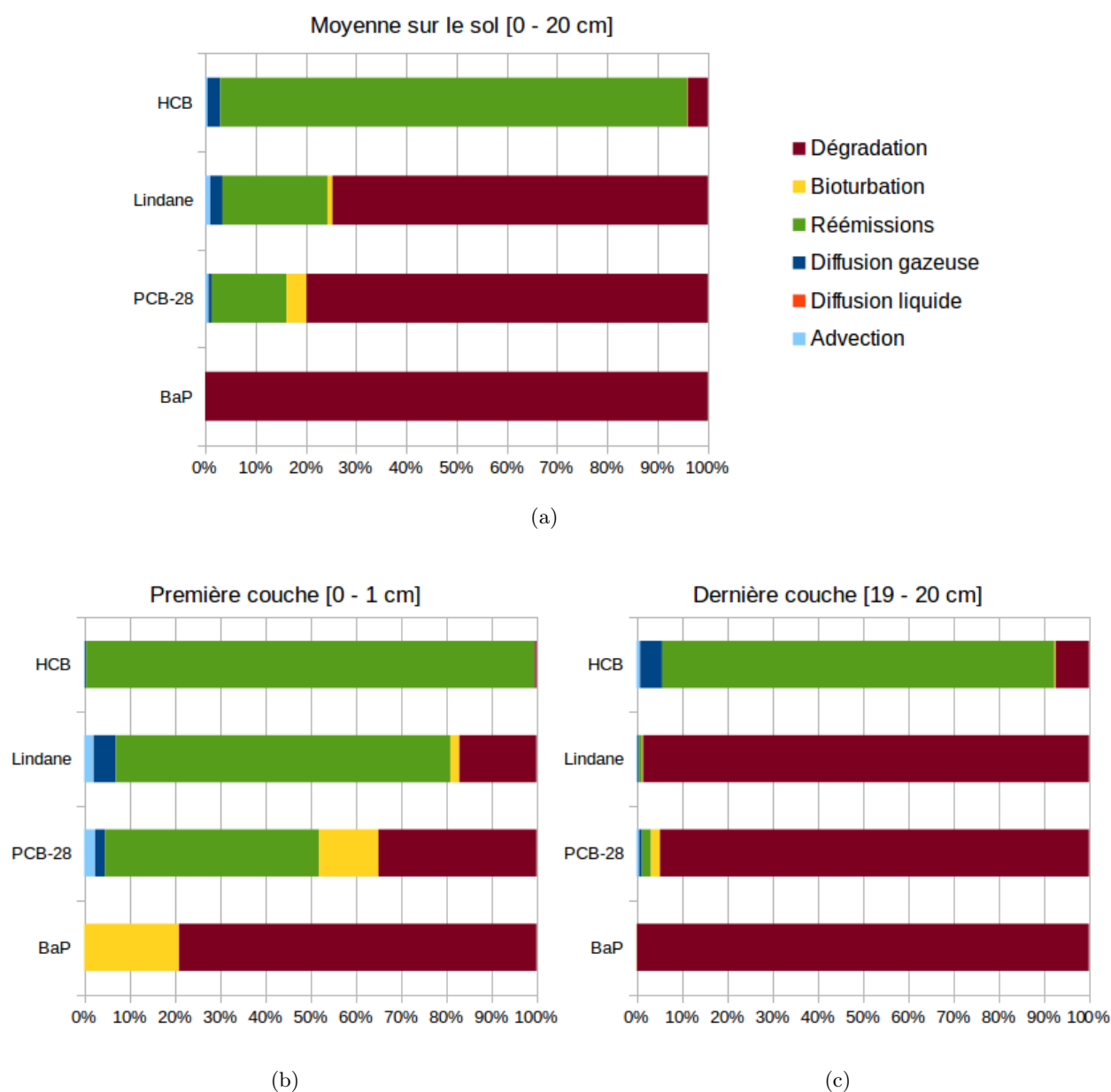


FIGURE 2.15 – Contribution de chaque processus à la concentration moyenne (a), à la concentration de la première couche (b) et à la concentration de la dernière couche (c).

Avec plus de 75% de contribution pour le lindane, 80% pour le PCB-28 et plus de 99% pour le BaP, la dégradation est un processus primordial pour déterminer la concentration moyenne de ces polluants dans le sol. Pour l'hexachlorobenzène la dégradation (un peu moins de 5%) est bien moins importante que les réémissions qui gouvernent presque à elles seules (plus de 90%) le devenir des polluants dans les sols. Les réémissions ont également un impact sur la concentration moyenne (entre 15 et 20%) sur la concentration moyenne du PCB-28 et du lindane. Elles ont d'autant plus d'importance sur la concentration de la couche de surface (figure 2.15b) sauf pour le BaP, qui est davantage affecté par le transport descendant résultant de la bioturbation. En effet, le BaP a une forte affinité à la matière organique et une faible propension à se volatiliser. Enfin, la dégradation domine les autres processus en ce qui concerne la concentration de la dernière couche pour le BaP, le PCB-28 et le lindane (figure 2.15c).

Si on ne considère pas l'effet de la dégradation, les résultats de la simulation montrent que c'est la bioturbation qui permet au BaP d'atteindre la dernière couche (la concentration étant nulle quand on suppose le coefficient de bioturbation nul). On peut également remarquer que la diffusion liquide est négligeable et que la diffusion gazeuse semble légèrement plus influente que l'advection. Néanmoins, il faut relativiser ces observations en rappelant que la vitesse d'advection a été choisie constante pour déterminer les concentrations à l'équilibre. Or l'advection n'est pas un processus constant dans le temps, tout comme les réémissions : quand il pleut alors les POPs vont être advectés vers les couches plus profondes du sol. Au contraire, quand il fait plus chaud et que le sol est plus sec, les POPs auront davantage tendance à être volatilisés.

2.6.4 Influence des paramètres du sol

Domaine de variation des paramètres du sol

Nous avons fait varier 5 paramètres dépendant du sol : le contenu en eau θ , la vitesse d'advection de l'eau v_{adv} , le contenu en matière organique dans le sol SOC , la densité du sol ρ et le facteur de bioturbation D_s . Les domaines de variation, exhibés dans le tableau 2.9 ci-dessous, ont été sélectionnés selon plusieurs raisons :

- (i) le contenu en eau et la vitesse d'advection ont été choisis de telle façon qu'ils recouvrent l'ensemble des valeurs prises pour les 4 types de sols et les 5 villes utilisées lors des calculs de profondeur d'enfouissement (voir figures 2.11 et 2.12) ;
- (ii) un contenu en carbone organique entre 0 et 10% semble couvrir une grande partie des sols existants ;
- (iii) la variabilité de la masse volumique du sol a été sélectionnée en s'inspirant du travail de Hillel (1980) ;
- (iv) le coefficient de bioturbation varie sur plus d'un ordre de grandeur comme préconisé par McLachlan et al. (2002) ou Rodriguez (2006).

TABLE 2.9 – Domaine de variation des paramètres du sol.

paramètre	θ	v_{adv}	SOC	ρ	D_s
unité	$\text{m}_{eau}^3 \cdot \text{m}_{sol}^{-3}$	$\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$	%	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
min	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	0	1100	$1 \cdot 10^{-7}$
max	0,4	$5 \cdot 10^{-3}$	10	1600	$2 \cdot 10^{-6}$

Vitesse d'advection

Le comportement du PCB-28, du lindane et du HCB par rapport à la variation de la vitesse d'advection est identique : lorsque cette dernière augmente, la concentration de la première couche diminue, celle de la dernière couche augmente, et la concentration moyenne augmente également (voir figure 2.16). Les deux premières évolutions semblent fort logiques alors que la

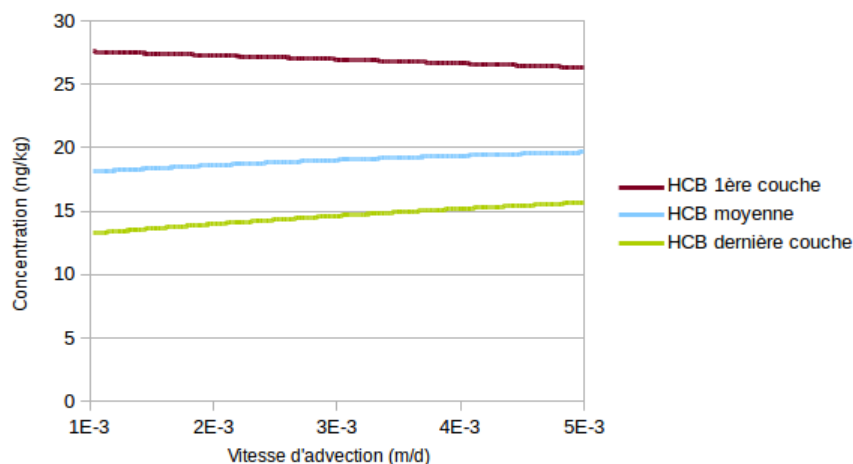


FIGURE 2.16 – Concentration de HCB dans le sol en fonction de la vitesse d'avection.

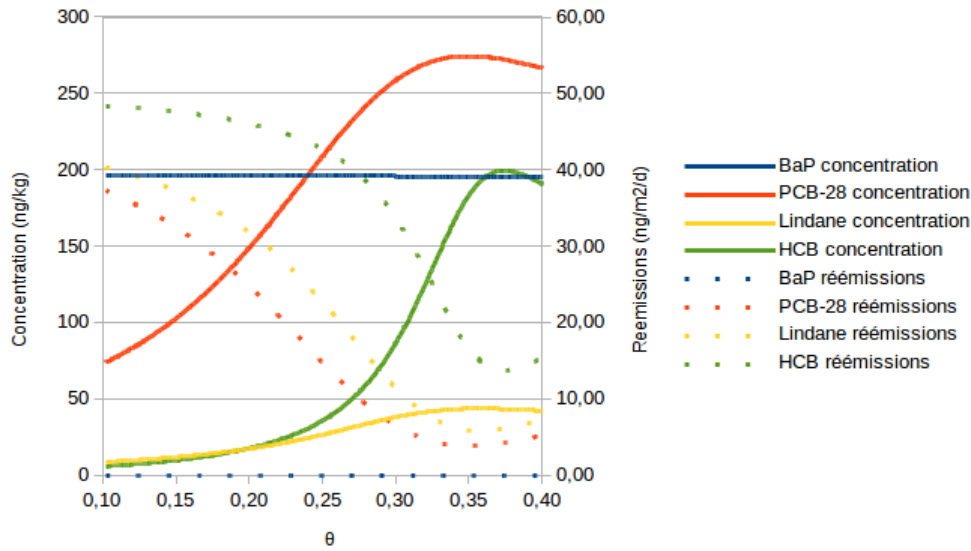
troisième nécessite une analyse un peu plus poussée. En effet, si la vitesse d'advection augmente, les polluants vont migrer plus rapidement à travers le sol. Ainsi, la première couche va se vider davantage et la dernière va recevoir au contraire davantage de polluant. En ce qui concerne la concentration moyenne, on peut se demander pourquoi elle augmente elle aussi. On pourrait s'attendre au contraire à une diminution de la concentration car les pertes par advection vers la zone non saturée devraient augmenter. Néanmoins, ces pertes sont assez faibles et leur augmentation avec la vitesse d'advection est compensée par la diminution d'un autre processus de perte : les réémissions. En effet, avec une plus grande vitesse d'advection, la concentration dans la première couche diminue et les réémissions également. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué une simulation en supprimant les réémissions et dans ce cas, la concentration moyenne a bien diminué (très légèrement) avec l'augmentation de la vitesse d'advection. On peut toutefois mettre en exergue la faible influence de la vitesse d'advection car la concentration moyenne n'évolue que de 8% entre la plus faible et la plus forte valeur de ce paramètre pour le HCB et le PCB-28, et de 20% pour le lindane. La variation de la vitesse d'advection n'a même aucun effet significatif sur le BaP qui est très hydrophobe.

Contenu en eau dans le sol

Tout comme la vitesse d'advection, le contenu en eau dans le sol n'a aucune influence sur la concentration de benzo[a]pyrène dans le sol. Au contraire, pour les autres POPs considérés, on observe sur la figure 2.17 que la concentration moyenne dans le sol augmente avec θ jusqu'à un maximum, dépendant du polluant, puis diminue.

Pour essayer de comprendre ce comportement, on peut rappeler les variables du modèle dépendant de θ :

- (i) nous avons tout d'abord le facteur de retard R_L traduisant le retard de la phase liquide dû au processus d'adsorption. Ce facteur n'est cependant pas beaucoup affecté par la variation de θ ;
- (ii) le coefficient de diffusion liquide D_L qui est multiplié par un facteur 100 entre la valeur de θ la plus faible et la plus élevée. Néanmoins, comme décrit au paragraphe 2.6.3, la diffusion liquide est un processus négligeable et qui ne pourrait pas expliquer à lui seul de telles évolutions de concentration moyenne dans le sol ;
- (iii) la vitesse d'advection v_{adv} dépend généralement du contenu en eau dans le sol mais dans cette étude elle est supposée constante pour voir l'impact seul de θ ;
- (iv) enfin, θ intervient dans la détermination des réémissions via le coefficient de diffusion D_{SA}^{sol} .

FIGURE 2.17 – Concentration moyenne et réémissions en fonction du contenu en eau θ .

D'ailleurs on peut s'apercevoir sur la figure 2.17 que les réémissions ont la même variation que la concentration moyenne. Les réémissions dépendent de la phase gazeuse et de la phase liquide : D_{SA}^{sol} est la somme des deux coefficients de diffusion des phases gazeuse $D_{SA}^{gaz-sol}$ et liquide $D_{SA}^{eau-sol}$ (équations 2.32 et 2.33). Si on s'intéresse à la variation de ces coefficients en fonction de la valeur de θ (figure 2.18 pour le HCB), on constate que $D_{SA}^{eau-sol}$ augmente quand θ augmente alors que $D_{SA}^{gaz-sol}$ diminue (il est gouverné par le contenu en air qui évolue de façon opposée au contenu en eau). Les deux courbes se croisent pour θ compris entre 0,3 et 0,35 à l'endroit même du changement de sens de variation de la concentration moyenne (figure 2.17). Pour de faibles valeurs de theta, les réémissions sont donc gouvernées par la phase gazeuse et elles diminuent quand θ augmente (tandis que la concentration moyenne augmente) et pour des valeurs de theta proches de θ_{fc} ¹, elles sont gouvernées par la phase liquide et augmentent quand θ augmente (tandis que la concentration moyenne diminue).

Enfin, il faut rappeler que cette étude n'est pas réaliste car le contenu en eau et la vitesse d'advection sont supposés constants durant toute la simulation. Avec des conditions météorologiques dynamiques, il y a des successions de phases où le sol est humide et où l'advection aura un impact et de phases où le sol est sec et où les réémissions seront favorisées. Le but de ce travail était de comprendre l'impact général de θ et v_{adv} dans des conditions météorologiques stables.

Contenu en carbone organique dans le sol

Le carbone organique dans le sol permet de fixer les polluants organiques. Ainsi, quand sa proportion augmente, les polluants vont être plus difficilement mobilisables pour se volatiliser ou migrer par advection de la phase liquide. Pour le PCB-28, le lindane et le HCB, on observe donc sur la figure 2.19 une augmentation de la concentration de la première couche à l'équilibre quand SOC augmente. La courbe a la même allure pour la concentration moyenne.

En revanche, le contenu en carbone organique dans le sol semble avoir une faible influence sur le BaP : la concentration de la première couche à l'équilibre atteint très rapidement un plateau (figure 2.19). Ceci peut s'expliquer par la forte valeur de K_{OC} pour ce polluant qui

1. On peut souligner que nous avons choisi une valeur de θ_{fc} égale à $0,4 \text{ m}_{eau}^3 \cdot \text{m}_{sol}^{-3}$. Cependant, nous avons effectué d'autres simulations montrant que la valeur choisie ne change pas les observations écrites ci-dessus.

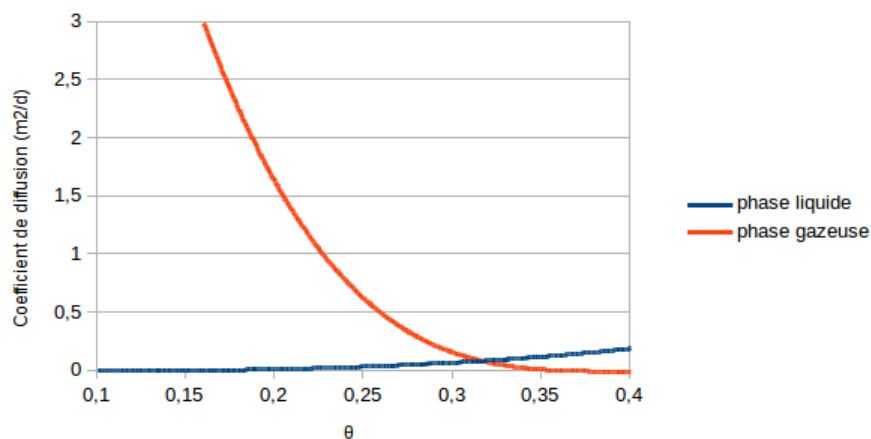


FIGURE 2.18 – Variation des coefficients de diffusion $D_{SA}^{gaz-sol}$ et $D_{SA}^{eau-sol}$ en fonction de θ pour l'hexachlorobenzène.

engendre une saturation de la phase solide (voir paragraphe 2.6.5). La variation de SOC n'a donc plus d'influence sur la concentration à l'équilibre. La même constatation peut être faite pour la concentration moyenne et la concentration de la dernière couche. On peut même ajouter que la première couche est plus concentrée pour le PCB-28 que pour le BaP quand SOC dépasse 5% : l'adsorption du BaP n'est pas modifiée pour le BaP alors qu'elle augmente pour le PCB-28, réduisant ainsi les réémissions (à la différence du BaP) et, du fait de sa plus grande persistance, le PCB-28 devient alors plus concentré que le BaP.

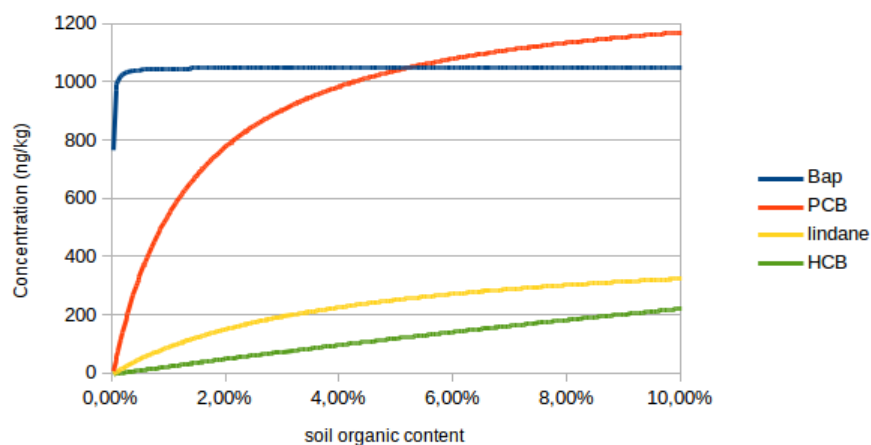


FIGURE 2.19 – Concentration de la première couche en fonction du contenu en carbone organique dans le sol.

Densité du sol

La densité dans le sol est associée aux processus de transport de la phase solide à savoir la bioturbation mais aussi l'adsorption. On observe sur la figure 2.20 que ρ n'a pas un rôle majeur dans la détermination du devenir des POPs dans les sols. On peut toutefois remarquer une légère diminution de la concentration moyenne quand la densité augmente. On aurait pu prévoir un comportement contraire : si la densité augmente, alors il en est de même pour le facteur de retard, et l'advection ainsi que les réémissions devraient par conséquent s'avérer plus

faibles. L'explication vient du fait qu'on s'intéresse à des concentrations massiques (ng.kg^{-1}) qui sont obtenues en divisant la masse de polluant par la densité du sol. Cet effet vient donc contrebalancer l'effet attendu : plus on a une densité importante, et plus le polluant sera dilué en masse. Si on s'intéresse maintenant aux masses et non aux concentrations, on s'aperçoit (résultats non montrés) que la masse de polluant augmente légèrement pour la première couche et la masse moyenne dans le sol, et diminue légèrement pour la dernière couche, ce qui confirme la véracité de nos prévisions.

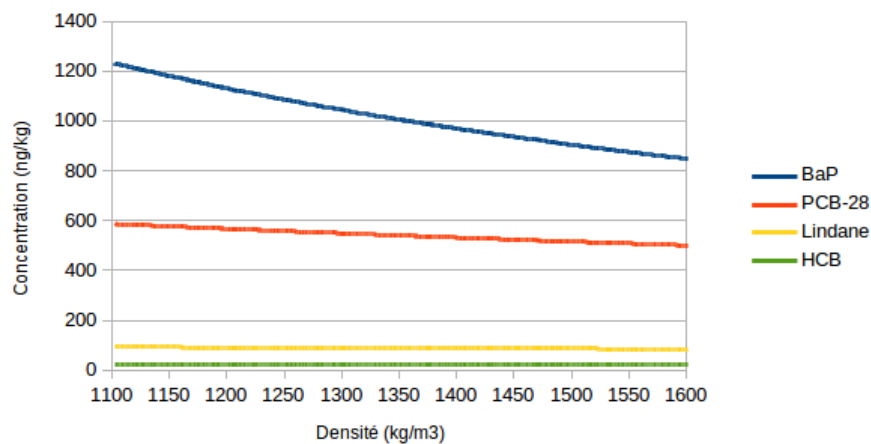


FIGURE 2.20 – Concentration moyenne en fonction de la densité du sol.

Coefficient de bioturbation

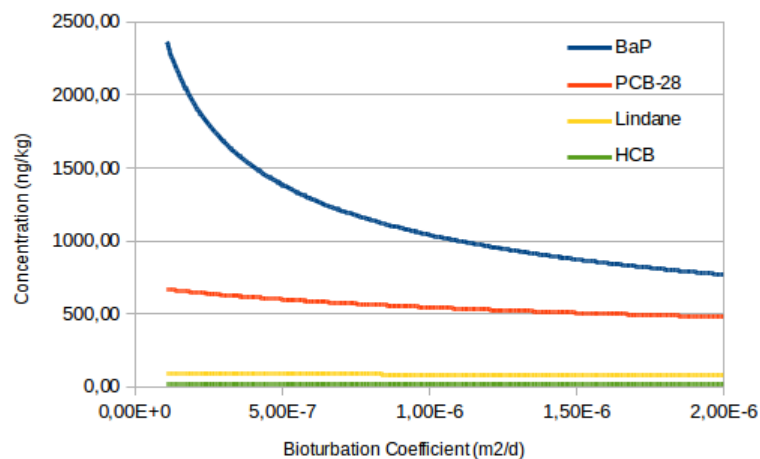


FIGURE 2.21 – Concentration de la première couche en fonction du coefficient de bioturbation.

La bioturbation est modélisée comme un processus de diffusion de la phase solide. Elle va permettre le transport de polluants dans le sol. On voit sur la figure 2.21 que la concentration de la première couche diminue quand la bioturbation devient plus importante. Le BaP a la plus grande valeur de K_{OC} et il est donc le polluant le plus affecté par ce processus avec une diminution de la concentration de surface de 200%. Les autres polluants sont moins impactés (diminution de 38% pour le PCB-28, 8% pour le lindane et 0,3% pour le HCB) de par leur plus faible affinité à la matière organique. La figure 2.22 nous permet de constater que la dernière couche du BaP augmente de plus de 5 ordres de grandeur. Sur les 4 figures on voit que le profil est plus homo-

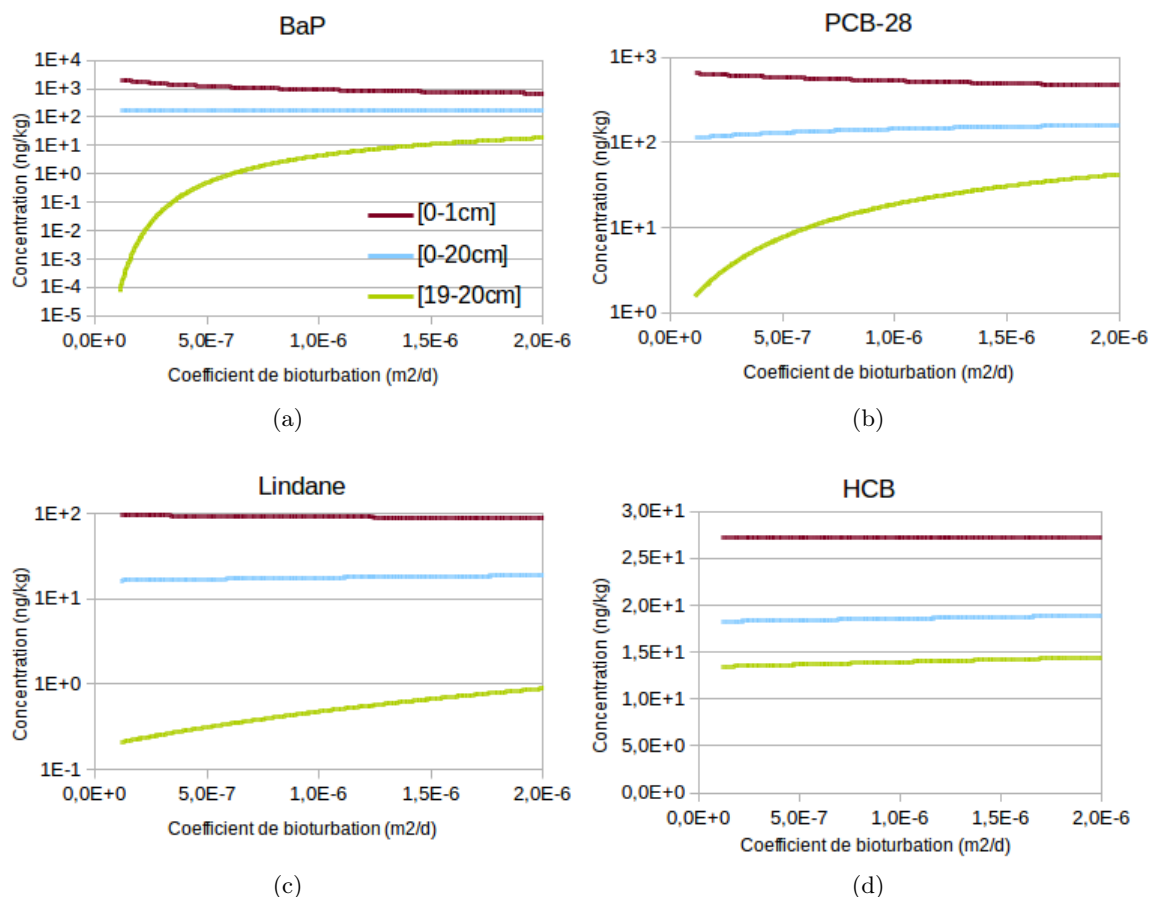


FIGURE 2.22 – Concentration de la première couche, concentration moyenne et concentration de la dernière couche en fonction du coefficient de bioturbation. (Remarque : les concentrations des figures (a), (b) et (c) sont en échelle logarithmique)

gène quand la bioturbation augmente, bien que la différence soit minime pour le HCB. On peut enfin souligner que la concentration moyenne augmente quelque peu pour le PCB-28, le lindane et le HCB car la bioturbation implique une migration depuis la surface vers les couches plus profondes et limite donc la volatilisation, ce qui n'est pas le cas du BaP pour qui les réémissions sont négligeables (voir paragraphe 2.6.3).

2.6.5 Influence des propriétés des polluants

Persistence

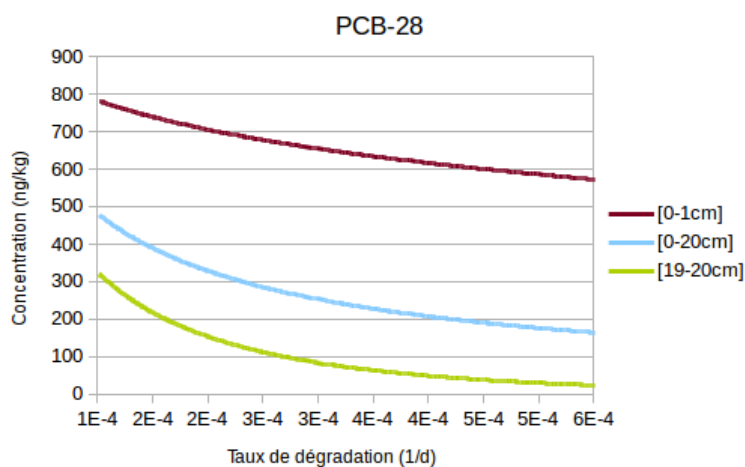


FIGURE 2.23 – Concentration moyenne en fonction du taux de dégradation.

La dégradation a pour impact direct la transformation des polluants. On s'attend à ce que la concentration en polluant diminue, ce qui est confirmé par nos simulations (voir par exemple la figure 2.23 pour le PCB-28, le comportement des autres polluants étant identique). En outre, la dégradation n'a pas tout à fait le même effet sur les différentes couches du sol. Ainsi, la figure 2.23 nous montre que la diminution de concentration est plus importante pour la dernière couche. Ceci s'explique par le même argument que dans le paragraphe 2.5.3 où on a vu que la profondeur d'enfouissement pour les POPs est très liée à la persistance : plus un polluant se dégrade vite, moins il aura le temps de migrer à travers le sol. On en déduit que plus on s'enfonce dans le sol et plus la dégradation a un impact sur la concentration.

Volatilité

La volatilité est caractérisée par la constante de Henry H : plus elle est importante plus le polluant va se trouver sous forme gazeuse et pouvoir être réémis depuis le sol vers l'atmosphère. Afin de quantifier l'impact de la constante de Henry sur la concentration dans le sol, on a réalisé un exercice purement théorique en faisant varier H sur deux ordres de grandeurs pour chaque polluant. H varie entre 0,01 et 1 Pa.m³.mol⁻¹ pour le BaP et, comme on peut le voir sur la figure 2.24, cette variation n'a aucune influence sur les concentrations dans le sol (baisse de moins de 0,5%). Comme ce comportement peut venir du fait des faibles valeurs de H ou de la forte valeur de K_{OC} du BaP, nous avons lancé la même série de simulations en diminuant beaucoup l'affinité avec la matière organique ($\log_{10}(K_{OC}) = 4$). On remarque alors une diminution de la concentration de la première couche et de la concentration moyenne d'environ 10%. On en déduit que la variabilité de la constante de Henry pour des polluants très hydrophobes n'a pas d'impact sur la concentration dans le sol.

Pour les trois autres POPs, la variation de la volatilité a un effet dissipatif sur le profil de concentration dans le sol : la concentration dans la première et la dernière couches, ainsi que la concentration moyenne, diminuent quand H augmente, sauf la dernière couche dans le cas du lindane qui devient plus concentrée. On remarque également que les profils sont de plus en plus homogènes, avec une quasi-parfaite homogénéité pour le HCB. L'augmentation de la concentration de la dernière couche pour le lindane vient sûrement du fait que l'augmentation de H favorise la diffusion gazeuse. En effet, en supprimant ce processus on remarque que la

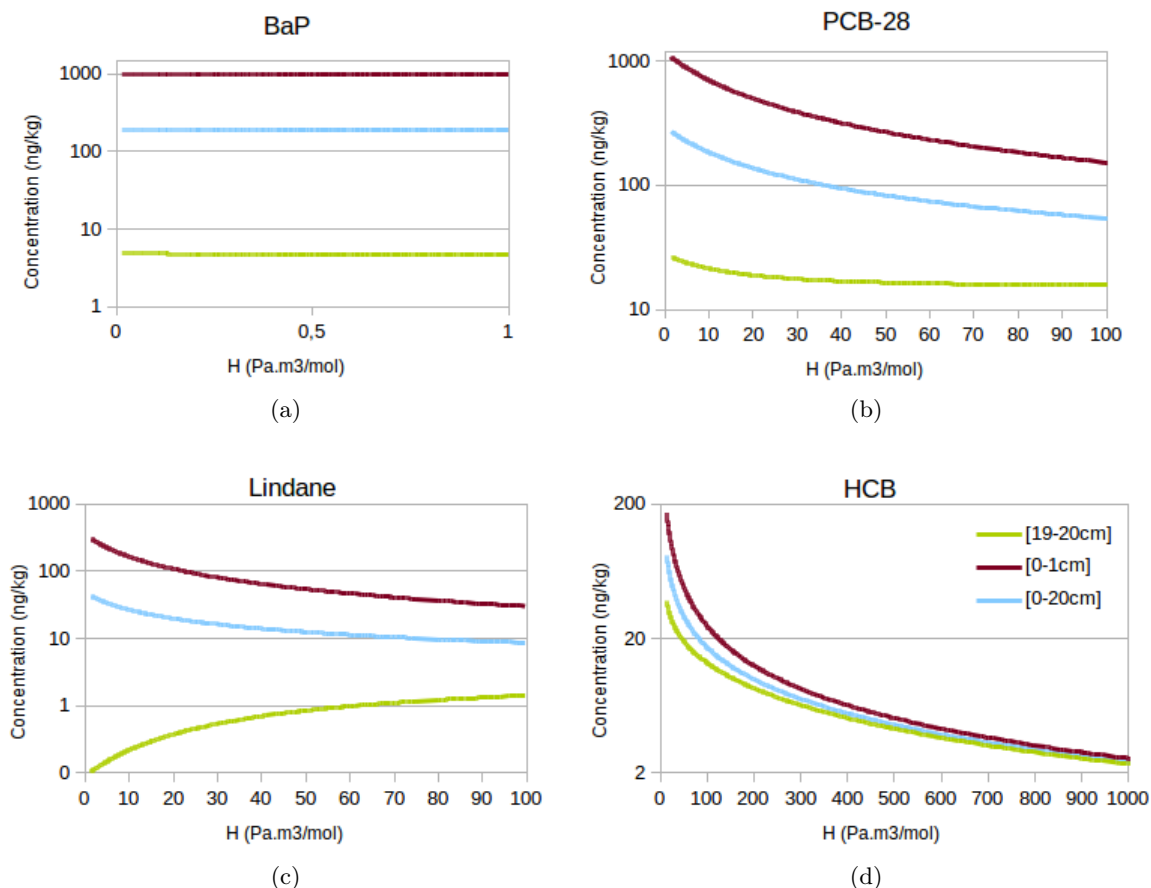


FIGURE 2.24 – Concentration de la première couche, concentration moyenne et concentration de la dernière couche en fonction de la constante de la loi de Henry. (Remarque : les concentrations sont en échelle logarithmique)

concentration dans la dernière couche n'augmente plus mais diminue quand H augmente. Ceci corrobore d'ailleurs les résultats de la figure 2.15 qui montraient que le lindane était, derrière le HCB, le polluant le plus impacté par la diffusion gazeuse. Le HCB n'a pas le même comportement (i.e. augmentation de la concentration de la dernière couche quand H croît) car l'augmentation de la diffusion gazeuse est contrebalancée par la perte par réémissions qui a un bien plus gros impact.

Affinité à la matière organique

Plus un polluant a une grande affinité pour la matière organique, plus il sera présent sous forme solide et moins il aura la capacité de se volatiliser ou de migrer par advection. Ainsi, il va rester davantage concentré dans les couches superficielles du sol. C'est ce qu'on peut voir sur la figure 2.25, avec l'augmentation de la concentration de la première couche pour le PCB-28, le lindane et le HCB lorsque K_{OC} augmente. La concentration moyenne augmente elle aussi car les termes de perte dus aux réémissions et à l'advection vers la zone vadose sont diminués par la fixation des polluants sur la matière organique. En revanche, la dernière couche diminue légèrement pour le lindane et le PCB-28 car l'advection est ralentie. Enfin, on peut remarquer que le BaP est relativement stable. Son affinité à la matière organique est déjà très importante et une variation de K_{OC} ne modifie pas trop son comportement global (on observe toutefois une légère augmentation de la concentration de la couche de surface du sol).

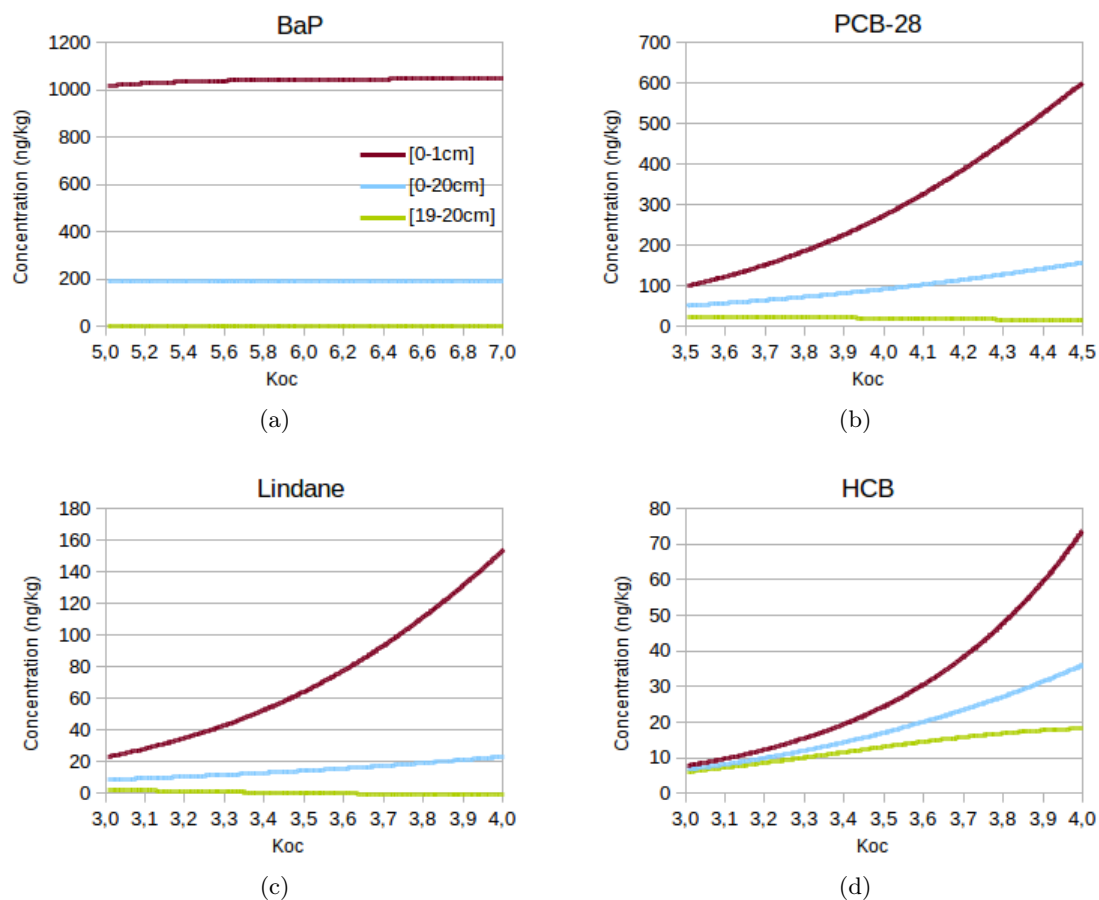


FIGURE 2.25 – Concentration de la première couche, concentration moyenne et concentration de la dernière couche en fonction de K_{oc} .

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord décrit la majeure partie des processus ayant lieu dans les sols. Puis nous avons présenté le modèle de sol multi-couches que nous avons développé et qui a pour but d'estimer le profil de concentration des POPs dans le sol. Il prend en compte les principaux processus de transport dans les sols (advection, diffusion liquide et gazeuse, bioturbation, dégradation) ainsi que des phénomènes d'échanges avec l'atmosphère (dépôt sec particulaire, dépôt humide, réémissions). Il inclut également un bilan en eau ayant pour but de déterminer le contenu en eau et en air dans le sol, contenus permettant de modéliser le transport en phases liquide ou gazeuse. Certains processus ont en revanche été négligés ou approximatés de façon grossière (e.g. resuspension de particules, ruissellement) car ils apparaissaient négligeables ou trop complexes à prendre en compte pour l'échelle continentale qui sera utilisée pour l'intégration de notre modèle de sol au modèle multi-milieux décrit au chapitre 4.

Ce modèle a été testé via une comparaison avec des données expérimentales (Cousins et al., 1999b). Ce test a été plutôt concluant, notre modèle donnant des valeurs ayant les mêmes ordres de grandeur que les mesures et représentant plutôt fidèlement la variation de concentration à travers le sol. On peut toutefois mettre en exergue quelques difficultés liées en partie à la mauvaise prise en compte de la matière organique. En effet, le contenu en carbone organique varie dans le sol et cela peut modifier la distribution des POPs dans le sol.

Nous avons également déterminé une épaisseur contenant plus de 90% de tous les POPs dans la partie 2.5.3. Cette épaisseur, appelée profondeur d'enfouissement, est inférieure à 20 cm pour tous les polluants. Elle est grandement influencée par le taux de dégradation (un polluant peu persistant ayant moins de chances de migrer profondément dans le sol) et dans une moindre mesure par l'affinité du polluant à la matière organique (un polluant très lipophile migrant très lentement dans le sol). On pourra donc choisir par la suite de considérer ou bien un compartiment de sol de 20 cm pour tous les polluants pour simplifier, ou bien une profondeur différenciée pour chaque polluant (déterminée par le taux de dégradation et l'affinité à la matière organique) si on veut diminuer les temps de calcul.

Enfin, la dernière partie nous a permis de comprendre un peu mieux les différents processus ayant lieu dans les sols. Par exemple, la dégradation est le processus qui semble le plus important pour estimer la concentration moyenne dans le sol pour la plupart des POPs. Toutefois, pour certains POPs très volatils comme l'hexachlorobenzène, les réémissions sont le processus clé qui permet d'expliquer la distribution de ce polluant dans le sol. La bioturbation permet aussi de comprendre le transport de polluants hydrophobes (comme le benzo[a]pyrène) dans les sols. D'autres processus apparaissent avoir une moindre influence, à savoir l'advection et la diffusion gazeuse, la diffusion liquide étant pour sa part négligeable pour l'ensemble des POPs. L'analyse de sensibilité locale réalisée dans les parties 2.6.4 et 2.6.5 a également mis en avant l'influence qualitative de la variation de différents paramètres pour 4 POPs. Certains paramètres semblent modifier considérablement le profil dans le sol pour certains polluants (e.g. la constante de Henry H pour le HCB ou le lindane, K_{OC} pour le PCB-28 le lindane et le HCB, la bioturbation pour le BaP) tandis que d'autres semblent avoir une influence négligeable (e.g. H ou K_{OC} pour la BaP, la densité du sol pour tous les polluants).

Cette analyse apporte des résultats intéressants mais qui restent limités de par leur caractère local. Ainsi, dans le but d'identifier les paramètres déterminants dans l'estimation des réémissions, processus primordial pour comprendre les interactions entre le sol et l'atmosphère, nous avons choisi de réaliser une analyse de sensibilité globale, qui a fait l'objet d'un article publié dans le journal STOTEN (Science of the Total Environment) et constitue le chapitre 3 de cette thèse, et qui permet de déterminer l'influence relative de chaque paramètre ainsi que les interactions entre eux.

Chapitre 3

Identification des paramètres sensibles dans la détermination des réémissions

Sommaire

3.1	Présentation de l'article	84
3.1.1	Motivations	84
3.1.2	Principaux Résultats	84
3.2	Introduction	85
3.3	Materials and Methods	87
3.3.1	Model description	87
3.3.2	Numerical method - Initial and boundary conditions	88
3.3.3	Scenario building	88
3.3.4	Parameterization	91
3.3.5	Selection of the number of soil layers	95
3.3.6	EFAST Method	95
3.4	Results and Discussion	96
3.4.1	Effect of the discretization	96
3.4.2	Kinetic evolution of soil concentration and reemissions under deterministic conditions	96
3.4.3	Global uncertainty on reemissions	98
3.4.4	Ranking of parameters sensitivity	98
3.5	Conclusion and Perspectives	101

3.1 Présentation de l'article

3.1.1 Motivations

Ce chapitre est constitué d'un article publié dans le Volume 493, du 15 septembre 2014, pages 419-431 du journal *Science of the Total Environment* (Loizeau et al., 2014). L'objectif de cet article est de déterminer les paramètres qui ont une grande influence dans la détermination des réémissions. En effet, le modèle de sol développé au chapitre 2 est soumis à un grand nombre de sources d'incertitudes. Parmi elles, on peut citer la variabilité naturelle, avec les conditions météorologiques (température, précipitations) et les propriétés du sol (contenu en carbone organique, contenu en eau, masse volumique) qui peuvent varier à l'échelle spatiale et qui peuvent être difficiles à estimer. En raison d'un manque de connaissances sur les propriétés physico-chimiques des POPs, il existe aussi une grande incertitude dans la détermination des coefficients de partition entre les différentes phases ainsi que du taux de dégradation.

Comme nous allons coupler le modèle de sol présenté au chapitre 2 à un modèle d'atmosphère, il nous est apparu nécessaire de comprendre les principaux mécanismes responsables des réémissions depuis le sol vers l'atmosphère. Cela peut nous permettre de fixer des priorités pour améliorer le modèle. Ainsi, certains paramètres très incertains mais ayant peu d'influence sur la détermination des réémissions ne nécessiteront pas d'étude poussée et pourront parfois être fixés à une valeur constante. Au contraire, d'autres paramètres ayant un faible domaine de variation mais impliquant de grands changements dans la détermination des réémissions feront l'objet d'une recherche plus poussée pour minimiser les erreurs dues à une mauvaise estimation de leur valeur. Dans le chapitre 2, nous avons fait varier les paramètres un par un et nous avons étudié l'effet sur certaines sorties du modèle. L'analyse de sensibilité réalisée à travers cet article est plus poussée : on ne s'intéresse pas à l'effet local d'un seul paramètre mais à la variabilité des réémissions quand tous les paramètres varient en même temps. C'est ce qu'on appelle une analyse de sensibilité globale.

3.1.2 Principaux Résultats

Les coefficients de partition entre les phases, notamment la constante de Henry, ont une grande influence dans la détermination des réémissions. Pour minimiser l'erreur due à une mauvaise estimation de ces paramètres, il convient donc de réaliser une étude bibliographique poussée des POPs considérés. De plus, l'amélioration de la fiabilité des modèles passe par une meilleure compréhension des propriétés des polluants. Les réémissions sont également sensibles à la température, qui va influencer sur l'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse. En ce qui concerne les propriétés du sol, leur variation a un faible impact sur les réémissions à l'échelle régionale. En revanche, à l'échelle européenne l'impact n'est plus systématiquement négligeable. Pour une simulation à l'échelle européenne, comme cela sera le cas de l'étude du chapitre 5, une cartographie à une échelle régionale de ces paramètres spatiaux semble donc suffisante pour estimer correctement les échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère. Certains paramètres (comme la masse volumique du sol ou le coefficient de bioturbation) sont très peu influents comparés aux autres paramètres. Une valeur de meilleure estimation peut donc être fixée à l'échelle européenne sans perdre de précision dans le calcul des réémissions. Enfin, l'effet de la discrétisation a été testé et il apparaît qu'il est nécessaire qu'elle soit suffisamment fine (couches d'une épaisseur de 1cm) pour bien estimer les réémissions mais qu'il n'est pas utile de raffiner davantage.

3.2 Introduction

Many studies showed that semi-volatile organic compounds (SVOCs) are subject to Long-Range Atmospheric Transport (LRAT) and that such a transport may occur through a series of deposition-reemission events at the soil-air interface. This periodic movement of pollutants between soil and atmosphere has been termed the grasshopper effect (Wania and Mackay, 1996). Several observations evidenced the existence of this effect, e.g. :

(i) emissions into the environment of some pollutants like Polychlorinated biphenyls (PCBs) showed historical variations, with hot spots in the 1950s and 1960s and emission restrictions in the 1970s resulting in a decrease in deposition to soil surfaces. Monitoring data and model simulations evidenced that by the early 1990s atmospheric concentrations were reduced sufficiently to invert the direction of flux at the atmosphere-soil interface, soil becoming a source of PCBs towards atmosphere. Such SVOCs provide then a good example of chemicals which have been shown to dynamically exchange between soil and air (Sweetman and Jones, 2000; Sweetman et al., 2002; Dalla Valle et al., 2004, 2005; Backe et al., 2004; Tasdemir et al., 2012; Wang et al., 2012) ;

(ii) it was hypothesized that the grasshopper effect is driven by temperature and soil organic matter ; this results in global fractionation and accumulation of SVOCs in polar regions (Dalla Valle et al., 2004). The latitudinally-segmented inventory that was observed for some pollutants in soils (Meijer et al., 2003) supports this assumption and gives evidence for fractionation of SVOCs ; and

(iii) concentrations of SVOCs in air vary diurnally and seasonally, without being explained by emission variations (Hornbuckle and Eisenreich, 1996; Lee et al., 1998). In particular, a decrease in soil concentration is observed during the warmer period of the day, corresponding to an equivalent increase in air, showing a dynamic behavior of SVOCs at the air-soil interface. There is then a large consensus to recognize the importance of reemission processes from soils and to recommend that it should be properly incorporated in LRAT models (Cousins et al., 1999a; Gouin et al., 2004; Sweetman et al., 2005).

The prediction of reemissions from soils is however associated with large uncertainties, which can be schematically classified in three main sources :

(i) natural variability. As indicated above, exchanges at the soil-atmosphere interface may highly depend on physico-chemical properties of the soil of concern and of local conditions, like organic matter content, porosity, water content, land coverage, meteorological conditions, etc. At large spatial modeling scales, such properties can vary a lot and depend in particular on the soil nature (e.g. clay, peat, etc). Most of the LRAT models consider default values for each of these parameters without having previously estimating their potential effect on modeling results ; and (ii) incompleteness of knowledge. The dynamics of chemicals in air and soils is largely governed by their intrinsic properties like degradation and partitioning between environmental components (gas, particles, soil organic matter, etc). These properties are generally described by global parameters like global half-lives in air and soil, organic carbon-water partition coefficients, etc. For some chemicals where robust experimental data are lacking, these parameters are highly uncertain (Zhang et al., 2010; Odziomek et al., 2013; Yue and Li, 2013). To our knowledge, the sensitivity of such parameters on reemissions was scarcely investigated.

Besides, the model structure can influence the estimation of reemissions. Experimental observations (Cousins et al., 1999b; Landry et al., 2004, 2006; Jacobson et al., 2005) and modeling results evidenced that organic pollutants are not homogeneously distributed along the vertical soil profile and that they usually decline with depth. When applying steady-state conditions, the expected change of concentrations in soil with depth follows an exponential profile (Hollander et al., 2007). Despite the experimental and modeling evidence of heterogeneous vertical profiles in soils, models simulating LRAT of SVOCs (e.g. the well established EMEP MSCE-POP model) are generally based on a single-layer soil description, with a common generic depth whatever the

investigated pollutant. For example, Shatalov et al. (2004) compared several multimedia models relevant for LRAT (i.e. EVN-BETR, DEHM-POP, G-CIEMS, CAM-POPs, MSCE-POP, Climo-Chem and SimpleBox) and it can be noted that a majority of them are based on a single-layer representation of soil. Besides, the thickness of the surface soil layer varies from 0.1 to 15 cm according to the models, which shows that the soil assumed to be in contact with atmosphere is subject to cautious.

Considering this background, a major challenge is to identify the most sensitive sources of uncertainty in modeling the reemissions of chemicals from soils. For future LRAT model developments, answering this question is a prerequisite that allows us to know where the priority has to be set :

- (i) including in LRAT models a better mapping of some sensitive parameters showing natural variability, e.g. organic matter content ; or
- (ii) improving our prediction of intrinsic properties of chemicals like degradation in soil.

The general objective of this paper is then to undertake a global sensitivity analysis aiming at identifying the main sources of uncertainty in reemission modeling. Some uncertainty/sensitivity analyses on this issue were investigated in the past, but they do not totally answer our question. For example, Bennett et al. (1998) conducted an uncertainty and sensitivity analyses, but it was limited to one chemical only (TCDD : 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin) and it appears difficult to extrapolate their results to other pollutants. Besides, as most of the studies aiming at investigating exchanges at the air-soil interface (Sweetman et al., 2005; Bennett et al., 1998; McKone and Bennett, 2003), this latter study was based on steady-state conditions (i.e. conditions like temperature, rainfall and soil water content were assumed to be constant over time). For conducting such a sensitivity analysis, several prerequisite conditions were necessary that drove our model development :

- (i) to incorporate in the model all the potential processes governing the dynamics of chemicals in soils, like infiltration, diffusion and bioturbation, together with diffusion at the atmosphere-soil interface ;
- (ii) to include a multi-layer soil description able to simulate the depth profile of pollutants under various environmental conditions and thus to better represent the actual chemical concentration in soil in contact with the atmosphere ;
- (iii) to include a dynamic description of exchange and transport processes able to account for short- and long-term variations in diffusion at the air-soil interface ; and
- (iv) to incorporate our model in a platform able to conduct Monte Carlo calculations and including functions for sensitivity analysis (e.g. regression or variance-based analyses). All these developments are described in the Material and Methods section.

Once the model was available, the uncertainty and sensitivity analysis was conducted by affecting Probability Density Functions (PDFs) for each of the model parameters. The analysis was undertaken for four chemicals (i.e. PCB-28, benzo(a)pyrene, lindane and hexachlorobenzene) that were selected because of their contrasted behaviors in soils and their interest in terms of regulation. For this first exercise, simple emission scenari were considered, i.e. a period of constant concentration in air (where realistic concentrations were estimated for each chemical from monitoring data provided by EMEP) followed by a zero-concentration in air. Although these scenari are obviously simplified, they were selected to identify sensitive parameters in two extreme conditions, i.e. constant emission in the atmosphere over a long period, and follow-up of ban regulation.

3.3 Materials and Methods

3.3.1 Model description

As indicated above, the target of the model developed here is to simulate the dynamics of chemicals in the soil depth profile and potential interactions with the overlying atmosphere. The following processes are then included in the mathematical model (see chapter 2 for more details) :

(i) **advection governed by water movement in the soil profile.** In many models, a constant advection velocity is considered, whatever meteorological and soil conditions. The downward infiltration of water in soil, as well as upwards capillarity, are however highly variable because they depend on soil moisture. In our model, a time-dependent advection velocity was determined from water dynamics in the soil profile. Water mass balance in soil was governed by the following processes : rainfall, irrigation, groundwater contribution, evapotranspiration and infiltration water flux. Rainfall and irrigation contributed to downward flux, groundwater contributed to upward flux and evapotranspiration is a loss term. The resulting water content in soil is calculated from these contributions and water is assumed to infiltrate in deeper soil layers when water content exceeds the field capacity content. The advection velocity v_{adv} at each time step was calculated from this mass balance.

(ii) **diffusion in the water and gaseous phases of the soil profile.** To evaluate gaseous (respectively liquid) diffusion coefficients, a tortuosity factor is multiplied by the air-gas (respectively water-liquid) diffusion coefficient. These two coefficients are given by Jury et al. (1983). The tortuosity factor is determined by water content and porosity, according to the Millington-Quirk model, reported in Jury et al. (1983) ;

(iii) **bioturbation.** In many models, it is assumed that diffusion within the soil profile results only from diffusion in the water and gaseous phases. Bioturbation, that is responsible for the sorbed phase transport of organic chemicals, was however shown to be a significant soil mixing process in many situations (Müller-Lemans and van Dorp, 1996; Farenhorst et al., 2000). It represents the effect of bio organisms, like earthworms, which transport particles within the soil and contribute to the soil vertical mixing. McLachlan et al. (2002) and Cousins et al. (1999b) suggested incorporating the bioturbation process as an additional diffusion process, representing the vertical sorbed phase transport. This process was then included in the model and assimilated to a diffusion component in the solid phase ;

(iv) **degradation of the chemical in the soil**, assumed to follow a linear first-order kinetics ; and

(v) **exchanges at the soil-atmosphere interface**, including wet deposition, dry deposition of particles, and gaseous diffusion. This latter can be deposition or reemissions according to the concentration gradient. Absorption/volatilization at the air-soil interface was modeled with a stagnant boundary theory (two-film model), the pollutant being assumed to diffuse across two layers (stagnant soil layer and stagnant air layer) characterized by several resistances in series and in parallel.

In the present study, soil is considered to be bare, i.e. the model did not take into account processes involved by vegetation, like interception of dry and wet deposit or uptake by roots. The chemical is assumed to be in equilibrium between the three soil phases, i.e. water, air and solids. Horizontal transport is also assumed to be negligible.

3.3.2 Numerical method - Initial and boundary conditions

The transport equation in soil was resolved numerically : the soil was discretized into several layers and the equation was solved using finite differences method. Implicit multistep-solver of variable order (1-5) based on the Numerical Differential Formulas (NDFs) was used. This method is described by Shampine and Reichelt (1997) and Shampine et al. (1999). Thin layers are a priori needed because POP soil profiles are often steep, these pollutants not migrating easily. Preliminary tests showed that for the substances investigated in the present paper, a maximum depth of 20 cm allowed to consistently represent the soil profile because these substances do not significantly migrate below this depth during the time period.

Since the general transport equation in soil is first order in t and second order in z (see part 2.3.2), it requires one auxiliary condition in t and two auxiliary conditions in z . t is termed an initial value variable and therefore requires one initial condition $C(z, t_0)$. In our simulations, $C(z, t_0) = 0$. Such a condition is not realistic because most of the soils have known historical inputs and a natural and/or anthropogenic background should be considered. In the present study, this problem was overcome by simulating a long period of time during which constant emissions were considered. Preliminary tests were performed under deterministic conditions (i.e. with best estimates of each parameter) to identify the delay to reach an equilibrium in soil concentrations. Sensitivity analysis was conducted on the last years of the simulation, when a realistic concentration in soils was reached.

The upper boundary condition (i.e. the concentration at the soil-atmosphere interface) is governed by exchanges at the soil-atmosphere interface (deposition flux minus emission from soil). To build realistic dynamics in dry and wet deposition fluxes, time-dependent actual meteorological conditions were considered. This choice is justified here because our purpose was to evaluate the dynamics of chemicals in soils and at the soil-atmosphere interface under dynamic conditions able to reproduce seasonal variations. The lower boundary condition was defined in order to avoid the accumulation of pollutant in the soil compartment under consideration. We thus defined a sink which represented the vadose zone. Losses by advection from the last layer are thus transferred to this sink and zero-flux is considered for diffusion.

3.3.3 Scenario building

Spatial scale

As indicated before, reemission processes can a priori be influenced by conditions that show significant natural variability. By definition, natural variability depends on the spatial scale of concern. For example, the “organic matter in soil” parameter shows a high variability at the European scale (typically from 0 to 35%), in particular according to latitude (Dalla Valle et al., 2005) ; if a scenario at a regional scale is considered, natural variability of this parameter can be dramatically lower. The ranking of sensitive parameters is not absolute, but depends on the considered scenario and in particular on the range of parameters showing natural variability. For this reason, we have tested two different spatial scenari :

- (i) the first scenario considers natural variability at the European level and can thus be seen as a “worst-case” scenario in terms of natural variability and ignorance ; and
- (ii) three regional scenari focused on three French zones were selected, respectively Brittany (high organic content in soils and oceanic meteorological conditions), Alsace (medium organic content in soils and continental meteorological conditions) and Provence (low organic content in soils and Mediterranean meteorological conditions).

Chemicals

Four different chemicals (i.e. Benzo-a-Pyrene (BaP), hexachlorobenzene (HCB), PCB-28 and lindane) were selected for this study. This choice was motivated by two main reasons. First the selected chemicals show quite different biogeochemical behaviors in air and soils, as shown by their partition coefficients (see Table 3.1). It is then expected that the dynamics of migration in the soil profile, as well as the interactions with the atmosphere, are quite contrasted. Second, the selected chemicals are/were of interest in a regulation point of view (e.g. Stockholm Convention (2001) aims to eliminate the production and emission of hexachlorobenzene and PCB-28, agricultural use of lindane has been forbidden in France since 1998, maximum levels at EU level for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), in particular for benzo(a)pyrene, are laid down in Commission Regulation (EC) No 1881/2006).

Concentrations in air

The objective of this paper was not to reconstruct actual evolution of atmospheric levels on the long term, but to study the drivers of reemission processes under typical situations. This is why we considered here a quite simple temporal evolution in the atmospheric contamination for each investigated chemical, i.e. a period of fifteen years with a constant concentration in air followed by a period of fifteen years at a zero contamination level (corresponding to a theoretical ban decision). To run plausible scenari, the concentration of each chemical during the first period was derived from monitoring data extracted from the EMEP database. These data included total air concentration (aerosol + gas) in order to obtain dry deposition, and concentration in precipitation to determine wet deposition. We calculated the temporal mean concentrations for ten to twenty stations in Europe, over the period 1996-2010, and we then took the spatial mean over all the stations (Table 3.1). For some chemicals like PAHs, this scenario is obviously simple in respect to actual pollution patterns. For example, PAH concentrations in air vary within the same year (seasonality), within few hundred meters of distance and of course due to the great number of sources, as shown by Martellini et al. (2012) on a specific case study. The results obtained in this paper must then be seen as representative of long-term pattern, without considering short-term variability in atmospheric contamination levels.

Meteorological conditions

As indicated above, reemission processes can vary seasonally, e.g. because of variations in temperature and rainfall (that governs wet deposition). Since we considered time steps of the order of one day, the daily variation of temperature could not be represented. Then we chose to assume that the temperature at soil surface is equal to the temperature in air. In this paper, actual meteorological conditions at a daily scale were collected from Météo France for the three regional scenari described above : for each region, one city was considered as representing the local climate. We thus chose Brest for Brittany, Strasbourg for Alsace and Marignane for Provence. For the European scenario, we defined a typical temperature profile $\Theta(t)$ (cosine function) representing seasonal evolution, and the temperature was deduced from Θ by affine transformation : $T(t) = \alpha\Theta(t) + \bar{T}$, where α (half-amplitude of temperature) and \bar{T} (average temperature) were parameters varying to represent the variability of climate in Europe. The same work was realized to take into account variability of rainfall : $R(t) = \gamma\Theta(t) + \bar{R}$. In such a way, it was also expected to study to what extent temperatures and rainfall drive reemission processes.

TABLE 3.1 – Atmospheric concentrations and Probability Density Functions of chemical-specific parameters.

Input data	Unit	Chemical	Best estimate/PDF	Reference
Concentration in air C_{atm}	pg.m^{-3}	BaP	100	Estimated from EMEP database
		PCB-28	4.1	
		Lindane	15.6	
		HCB	47.7	
Concentration in rain $C_{in\ rain}$	ng.L^{-1}	BaP	4.19	Estimated from EMEP database
		PCB-28	0.16	
		Lindane	6.05	
		HCB	0.16	
Water-Organic carbon partition coefficient K_{OC}	Log_{10} (L.kg^{-1})	BaP	$5.86 + 0.264 \times t_{79}$	Sabljić et al. (1995)
		PCB-28	$4.43 + 0.264 \times t_{79}$	Sabljić et al. (1995)
		Lindane	$3.7 + 0.4 \times t_{45}$	Huuskonen (2003)
		HCB	$3.54 + 0.264 \times t_{79}$	Sabljić et al. (1995)
Henry's law constant H	Log_{10} (Pa.m^3 .mol^{-1})	BaP	$-1.09 + 0.46 \times t_{14}$	Meylan and Howard (1991)
		PCB-28	$1.23 + 0.46 \times t_{14}$	
		Lindane	$1.41 + 0.46 \times t_{14}$	
		HCB	$1.95 + 0.46 \times t_{14}$	
Enthalpy of volatilization $\Delta H_{volatilization}$	kJ.mol^{-1}	all	U(40,80)	Ten Hulscher et al. (1992), Bamford et al. (2000), Odabasi et al. (2006), Jantunen and Bidleman (2006), Sahsuvar et al. (2003)
Octanol-Air partition coefficient K_{OA}	Log_{10} (unitless)	BaP	11 / U(10.4;12.4)	Several QSAR or read-across methods proposed in the Chemprop software
		PCB-28	8 / U(7.7;8.3)	
		Lindane	6 / U(5.7;7)	
		HCB	7 / U(6.5;7.6)	
Degradation rate in soil λ	d^{-1}	BaP	$9.8 \cdot 10^{-4} /$ $\text{U}(5.5 \cdot 10^{-4}; 1.7 \cdot 10^{-3})$	Several QSAR or read-across methods proposed in the Chemprop software
		PCB-28	$3 \cdot 10^{-4} /$ $\text{U}(1 \cdot 10^{-4}; 5.5 \cdot 10^{-4})$	
		Lindane	$9.8 \cdot 10^{-4} /$ $\text{U}(5.5 \cdot 10^{-4}; 1.7 \cdot 10^{-3})$	
		HCB	$9.8 \cdot 10^{-4} /$ $\text{U}(5.5 \cdot 10^{-4}; 1.7 \cdot 10^{-3})$	
Degradation increase factor Q_{10}	unitless	all	2.58 / LN(0.95;0.25)	EFSA (2007)

3.3.4 Parameterization

Chemical-specific parameters

The behavior of each chemical in air and soil is a priori governed by its partitioning between environmental media and by its degradation rates in these latter. In our model, the organic carbon-water, air-water, and octanol-air partition coefficients K_{OC} , K_{AW} , and K_{OA} and the degradation rates in soil have been informed for each chemical by the use of several QSAR and read-across models proposed on the ChemProp software (UFZ Department of Ecological Chemistry 2012¹). The purpose of this paper is not to describe all these methods and only a brief overview is given here :

(i) For estimating the water-organic carbon partition coefficient $\log(K_{OC})$ value and its uncertainty (except for lindane), the classical hydrophobic approach based on K_{OW} or the topological index $^1\chi$ has been applied according to the Sabljic's decision tree (Sabljic et al., 1995). For lindane, a QSAR based on fragments and topological indices and specifically fitted on pesticides was used (Huuskonen, 2003) ;

(ii) the Henry's law constant H ($K_{AW} = H/RT$) at temperature of reference was estimated by the QSAR model developed by Meylan and Howard (1991) and based on molecular bonds or structure.

The QSAR models that are indicated above are based on linear regressions fitted by ordinary least squares. Assuming identical, independent and normally distributed errors, the uncertainty in a QSAR prediction, e.g. $\log(K_{oc})$, can be estimated by the predictive distribution defined by the predictive mean $\overline{\log K_{oc}}$ and the standard error of predictions SE :

$$\log K_{oc} = \overline{\log K_{oc}} + t_{n-k-1} \times SE \quad (3.1)$$

where t_{n-k-1} is the Student t-distribution with $n-k-1$ degrees of freedom, n is the number of data in the training set, and k is the number of descriptors in the model (and $k+1$ is the intercept plus the number of descriptors). The QSAR models that are indicated above generally provide an estimation of the standard error of predictions by the Mean Squared Error (MSE) ;

(iii) the degradation rate λ in soils was estimated from the K Nearest Neighbors (KNN) method developed by Kühne et al. (2007) : degradation rate classes limited by a minimum and maximum values were defined from Mackay et al. (1992) ; the KNN approach is based on the evaluation of structural similarity through atom centered fragments (ACFs) between the investigated chemical and a set of compounds with reference half-lives ; the degradation rate is derived by comparison with the most three similar compounds in the reference database ;

(iv) the octanol-air partition coefficient $\log(K_{OA})$ was estimated by the ratio of octanol-water and air-water partition coefficients, the latter calculated by ALOG or LSER methods (Ghose et al., 1998; Viswanadhan et al., 1999; Abraham et al., 1994b,a). For deriving PDFs for this parameter, we used the extreme values derived by the alternative methods described above and we defined uniform distribution (Table 3.1). Although open to criticism, the choice of uniform distribution constitutes a conservative assumption, meaning that parameters that are found to be non-influential by the sensitivity analyses with a uniform distribution, will remain non influential if other centered or biased distributions on the same range were used (Vose, 2008).

1. ChemProp 5.2.8. <http://www.ufz.de/index.php?en=6738>

Temperature dependence of chemical-specific parameters

Temperature is assumed to be one of the main factors influencing the gas/liquid equilibrium of chemicals. The enthalpy of volatilization $\Delta H_{volatilization}$ is used to consider the temperature-dependence of air-water partition coefficient :

$$K_{AW}(T) = \frac{H(T_0)}{RT_0} \times \exp\left(\frac{-\Delta H_{volatilization}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (3.2)$$

where $T(K)$ is the temperature at the soil-air interface, $T_0 = 298K$ the temperature of reference, $H(T_0)(Pa.m^3.mol^{-1})$ the Henry's law constant at T_0 and $R(Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1})$ the universal gas constant. Several papers deal with this parameter for PCBs (Ten Hulscher et al., 1992; Bamford et al., 2000), PAHs (Ten Hulscher et al., 1992; Odabasi et al., 2006), HCB (Ten Hulscher et al., 1992; Jantunen and Bidleman, 2006; Sahsuvar et al., 2003) and lindane (Ten Hulscher et al., 1992). Considering all these informations, a uniform law between 40 and 80 kJ.mol⁻¹ was chosen for the enthalpy of volatilization for all chemicals.

To relate the half-life of a given substance and temperature, it was chosen to introduce a coefficient, called degradation increase factor and noted Q_{10} . It represents the ratio between the half-lives at two temperatures with a difference of 10°C, for example at 20°C and 10°C respectively :

$$t_{1/2}(T) = t_{1/2}(T_0) \times Q_{10}^{\frac{T_0 - T}{10}} \quad (3.3)$$

where $t_{1/2}(d)$ is the half-life of the chemical ($t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda}$). This approach is those generally used for Plant Protection Products (EFSA, 2007). The theory behind the determination of Q_{10} values is based on the Arrhenius relationship which relates a chemical reaction rate constant with temperature and activation energy E_a . Q_{10} parameter values were estimated by EFSA (2007) from 99 data representing 53 pesticide compounds. EFSA (2007) used the Arrhenius equation to analyze the data contained in the database and converted E_a values into Q_{10} values at the end of analysis process. For fitting E_a values, degradation reaction rates were set according to $1/T$; the slope of the linear regression multiplied by the universal gas constant R gives the E_a value. Log-normal PDF was fitted with all E_a values thus obtained. According to the approach described above, the default best estimate and PDF for the Q_{10} parameter are described in Table 3.1.

Soil parameters

Bulk density and organic matter content were assumed to be homogeneous within the soil compartment. Density depends on the structure of the soil (i.e. texture expressed as percentage of sand, loam and clay) and was assumed to take values uniformly from 1100 to 1600 kg.m⁻³ (Hillel, 1980). For defining relevant PDFs for organic carbon contents in regional scenari, we used data collected in the frame of a French program aiming at mapping soil properties at local scales. These data are freely available and can be consulted on the website www.gissol.fr. Mean and extreme values collected in Brittany, Alsace and Provence were used to estimate the natural variability of organic carbon content at regional scales. For the natural variability at European scale, data collected from a project of the Joint Research Centre of the European Commission were used : average and maximum soil organic content are given for seven European countries (Panagos et al., 2013). A log-normal PDF was chosen in order to mainly take into account most probable values, without eliminating extreme values. The Brakensiek-Rawls pedotransfer function that uses data on soil texture (clay and sand fractions), organic matter content and bulk density, was used to estimate water contents in soil at wilting point and field capacity. Other pedotransfer functions were tested and gave similar results (Donatelli et al., 2004). Inputs of this pedotransfer function (i.e. soil texture) were provided by data made available on www.gissol.fr. As far as the natural variability at European scale is concerned, we used data published by Baes

and Sharp (1983) who gave estimations of water contents for four soil types ; we chose to define uniform PDFs between the extreme values reported in this publication.

Meteorological parameters

For the European scenario, we selected eight cities in Europe (Athens, Lisbon, Paris, London, Barcelona, Budapest, Minsk and Stockholm) representing the different climates and we then determined PDFs for α , γ , \bar{T} and \bar{R} (Table 3.2) by using data from WMO (World Meteorological Organization).

TABLE 3.2 – Probability density functions of temperature and precipitation parameters (for European scenario), calculated by using WMO data.

Parameter	Unit	Best estimate/PDF
Annual Amplitude Temperature α	unitless	9 / U(5.9;12.1)
Annual Average Temperature \bar{T}	°C	14 / U(5.8;22.3)
Annual Amplitude Rainfall γ	unitless	-15 / U(-60;30)
Annual Average Rainfall \bar{R}	mm.d ⁻¹	1.6 / U(1;2.2)

Diffusion parameters

Rodriguez (2006) gave bioturbation coefficients for a wide variety of species. For example, twenty five observations of soil surface biodiffusion coefficients were obtained for earthworms, with a mean of 9.10^{-7} m².d⁻¹. Considering all the data reported by Rodriguez (2006), we built a uniform PDF for the bioturbation coefficient (Table 3.3). Air-soil exchange was described by a two-resistance model. Some values for air-side diffusion layer depth were suggested : 5 mm (McKone, 1996), 1 mm (Davie-Martin et al., 2012). A uniform PDF between 1 mm and 1 cm appeared to be well-suited to evaluate the influence of this parameter.

Atmospheric parameters

To determine partition between gaseous and particle phases in the atmosphere, the total concentration of particles and the fraction of organic matter in atmosphere were needed. A one-year monitoring campaign within the European program EMEP provided these parameters for twelve European rural background sites (Yttri et al., 2007). We used these data to define uniform PDFs. Deposition and reemissions are successive processes, the higher the deposition the higher the potential reemissions. Despite the large variability and uncertainty about dry deposition velocity, we decided to set a dry deposition for all pollutants because the aim of this study was to determine the influence of soil parameters, physico-chemical properties and parameters involved in gaseous exchange processes for a given deposition rate. We chose a value of 5 cm.s⁻¹ that seemed to be realistic for PCB, PAH and pesticides (Bozlaker et al., 2009; Tasdemir et al., 2004).

TABLE 3.3 – Probability density functions of soil, atmospheric and model parameters.

Parameter	Unit	Scenario	Best estimate/PDF	Reference
Soil density ρ	kg.m^{-3}	all	1300 / U(1100;1600)	Hillel (1980)
Soil Organic Carbon <i>SOC</i>	%	Europe	3 / LN(3;2.8)	Panagos et al. (2013), <i>www.gissol.fr</i>
		Brittany	2.5 / N(2.5;1.2)	
		Alsace	1.4 / N(2.5;1.2)	
		Provence	1.2 / N(1.2;0.1)	
Water Content at field capacity θ_{fc}	$\text{m}_{water}^3 \cdot \text{m}_{soil}^{-3}$	Europe	0.35 / U(0.2;0.5)	Baes and Sharp (1983),
		Brittany	0.31 / U(0.24;0.38)	Brakensiek-Rawls
		Alsace	0.29 / U(0.25;0.32)	pedotransfer
		Provence	0.28 / U(0.25;0.31)	function
Water Content at wilting point θ_{wp}	$\text{m}_{water}^3 \cdot \text{m}_{soil}^{-3}$	Europe	0.2 / U(0.05;0.33)	Baes and Sharp (1983),
		Brittany	0.1 / U(0.063;0.13)	Brakensiek-Rawls
		Alsace	0.08 / U(0.067;0.092)	pedotransfer
		Provence	0.08 / U(0.069;0.086)	function
Bioturbation coefficient D_s	$\text{m}^2.\text{d}^{-1}$	all	1e-6 / U(1e-7;2e-6)	Rodriguez (2006)
Air-side diffusion path length δ_{air}	mm	all	5 / U(1;10)	McKone (1996), Davie-Martin et al. (2012)
Total concentration of suspended particles in atmosphere <i>TSP</i>	$\mu\text{g.m}^{-3}$	all	25 / U(8.1;41)	Yttri et al. (2007)
Fraction of organic matter in atmosphere $f_{OM,air}$	Log ₁₀ (unitless)	all	0.23 / U(0.089;0.37)	Yttri et al. (2007)

3.3.5 Selection of the number of soil layers

A prerequisite that must be verified before conducting the sensitivity analysis is to verify that the number of soil layers is accurate for describing contaminant profile over soil depth. Indeed if a coarse grid is used to discretize the “z” variable, i.e. when a low number of soil layers are used, the resulting solution of transport equation is not reliable since the accuracy of the finite difference method is strictly linked to the fineness of discretization. As a preliminary step, it was then necessary to determine a threshold of the number of grid points beyond which there is no significant changes in model results. This threshold may depend on the numerical scheme but it is also affected by the chemical and soil properties. For example a soluble chemical migrates more rapidly within soil profile by advection than a chemical having affinity for organic matter. For defining a threshold valid for all chemicals and scenari, we then first run the model under stochastic conditions (i.e. with PDF for each parameter), but varying also the number of soil layers from 1 to 40.

3.3.6 EFAST Method

The purpose of this paper was to conduct a sensitivity analysis (SA) to identify the main parametric sources of uncertainty in the estimation of reemission levels. Several SA methods were a priori available like :

- (i) local SA methods, which are performed by varying one parameter at a time around a nominal value ;
- (ii) global regression methods, which rely on the assumption that the relationship between inputs and outputs is linear or monotonic ; and
- (iii) global variance-based methods (e.g. FAST, EFAST, Sobol), which are considered to be the most robust type of SA method because they compute the part of the output variance corresponding to each input.

Local SA methods were excluded because they are unreliable if the relationship between parameters and outputs is non-linear or if parameters have a too large range of variation (Sudheer et al., 2011; Saltelli et al., 2000a,b). Regression methods were excluded because the assumption of monotonic relationships is not obvious in our case. A global variance-based method, EFAST, was then selected even if it is computationally expensive. The Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST) was developed by Cukier et al. (1973). It allows us to evaluate the influence of each parameter X_i on an output Y , by calculating the fraction of variance of Y due to the parameter X_i :

$$S_i = \frac{V_i}{V} = \frac{Var(E[Y|X_i])}{Var(Y)} \quad (3.4)$$

where S_i is called the sensitivity index of the parameter X_i . The principle of the method is to decompose the variance of Y by using the multi-dimensional Fourier transform of Y . Calculation of such a decomposition being too complex, FAST method replaces multi-dimensional decomposition by mono-dimensional decomposition along a curve describing the space $[0,1]^p$. Saltelli et al. (1999) proposed EFAST (Extended FAST) as an improvement of FAST in order to compute the total order sensitivity indices (ST_i), which describe the total influence of a parameter on the output, including the direct effect as well as the interactions with other parameters. The number of simulations required to calculate both S_i and ST_i is :

$$N = pN_sN_r = p(2M\omega_{max} + 1)N_r \quad (3.5)$$

where p is the number of parameters, N_s is the number of sample points per search-curves, N_r is the number of resampling search-curves, M is the number of Fourier coefficient and ω_{max} is the maximum frequency. We considered 15 parameters for the regional sceannrii (described in the previous section) and we chose $M = 4$ according to Saltelli et al. (1999), $\omega_{max} = 124$ and $N_r = 1$ to obtain a total of 14895 simulations per scenario.

3.4 Results and Discussion

3.4.1 Effect of the discretization

Before performing sensitivity analysis we ran stochastic simulations to determine an accurate discretization. The average reemission during the contamination period is plotted against the number of soil layers N in Figure 3.1. As expected, we observed an increase of reemissions with N for each scenario and pollutant. With a great number of layers, the actual contamination profile in soil is indeed better represented, following the exponential profile classically observed in the field (Hollander et al., 2007), leading to a higher concentration in the first layer interacting with the atmosphere. We can however observe that reemission poorly increases when the number of soil layers exceeds a given value that depends on the scenario and the contaminant. If we take the Lindane-Brittany scenario as an example (Figure 3.1), we can observe that reemissions remain in the same order of magnitude whatever the number of layers when this latter exceeds 20. Besides, for high number of layers, the uncertainty associated to other parameters becomes predominant over the discretization effect. The variability of average reemission is then due to the other parameters and we chose to perform the sensitivity analysis with $N = 20$ for all scenario.

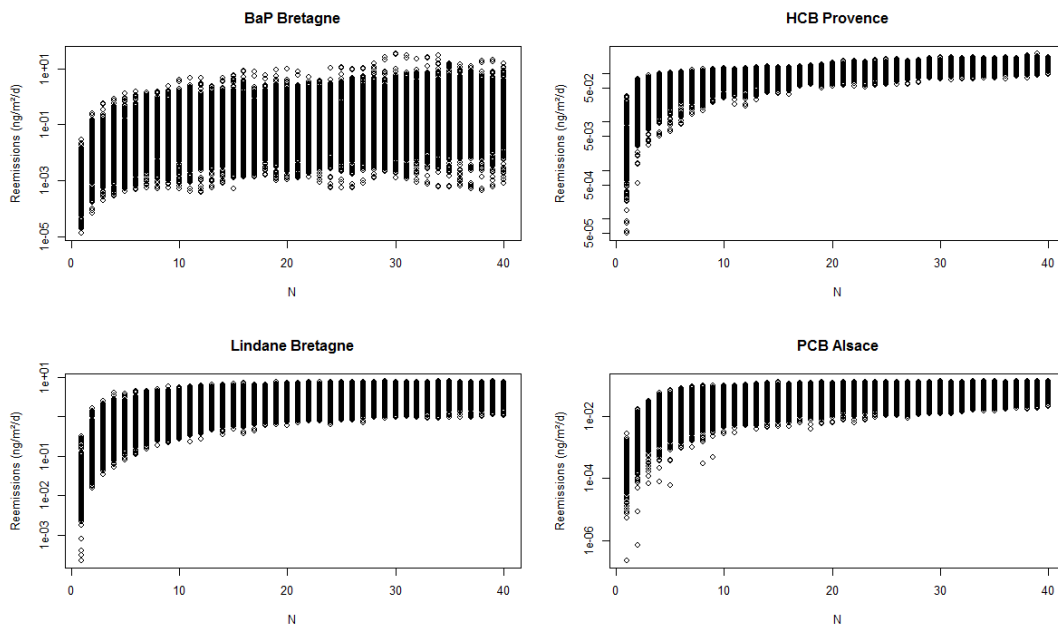


FIGURE 3.1 – Scatterplots for average reemission during the contamination period.

3.4.2 Kinetic evolution of soil concentration and reemissions under deterministic conditions

Before discussing uncertainty and sensitivity issues, the model was first run under deterministic conditions, i.e. considering best estimates for each of the parameters, in order to observe the kinetic trend of several outputs :

- (i) the chemical concentration in topsoil that governs the exchange processes at the soil-atmosphere interface ;
- (ii) the mean chemical concentration in the whole soil compartment (i.e. the first 20 cm) ;
- (iii) the concentration of the last layer (at [19-20] cm depth) ; and (iv) the reemission flux towards atmosphere.

As an example, Figure 3.2 represents results obtained for the Alsace scenario. The soil mean

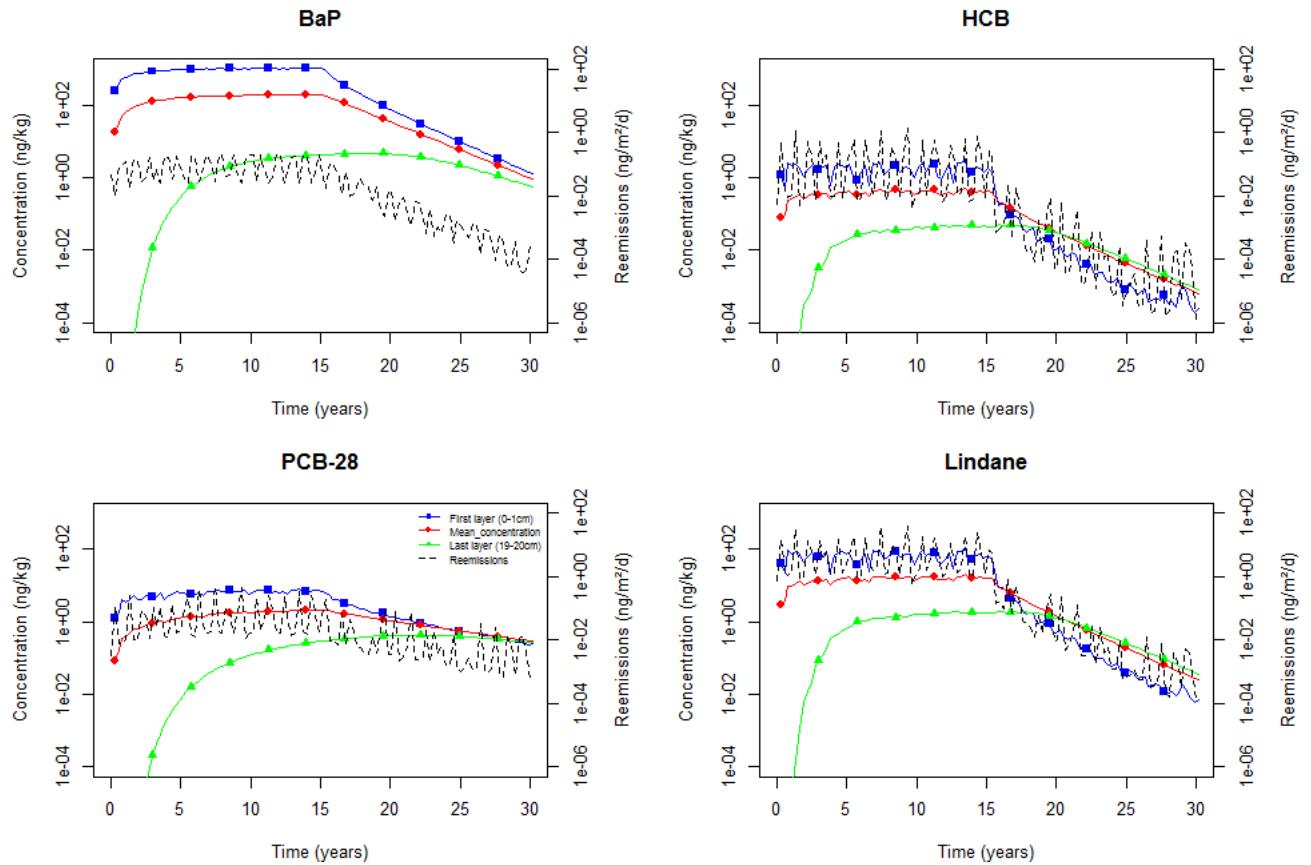


FIGURE 3.2 – Kinetic evolution of soil concentrations and reemissions for Alsace scenario in deterministic conditions.

concentration rapidly reaches a plateau for BaP, HCB and Lindane, but the equilibrium is not totally reached at the end of contamination period for PCB-28. Because of atmospheric and in-rain concentrations (Table 3.1) defined as model inputs, the most important concentration was obtained for BaP with mean value exceeding 100 ng.kg^{-1} during the contamination period. Concentrations of Lindane, PCB-28 and HCB are respectively 10, 2 and 0.5 ng.kg^{-1} at the plateau. Such levels are in agreement with the orders of magnitude experimentally observed on natural soils (Villanneau et al., 2009, 2011; Salihoglu et al., 2011; Barber et al., 2005) and show that the input data we have selected are relevant for such a study. Significant oscillations were observed in the top-soil concentration for Lindane and HCB, but they are mitigated with the soil depth. Such “short-term” kinetic variations can mainly be explained by the chemical input processes occurring in topsoil : for BaP, dry deposition that is poorly subject to kinetic variations in our model dominates inputs from the atmosphere; for HCB and lindane, to a lesser extent PCB-28, instead, wet deposition that is directly related to rainfall regime, is the dominant input route of chemicals. Concentrations decrease for all chemicals during all the regulation period. The reduction is however much more limited for PCB-28, which shows the longest half-life in soil (see the degradation rate value in Table 3.1). At the end of the regulation period, the first layer is less concentrated than the last one for HCB and Lindane; this observation can be explained by the concomitant effect of two processes : transfer of chemicals towards deeper soil layers by vertical advection and depletion of concentration in topsoil by reemissions. These latter processes are more limited for BaP and PCB-28 that show more affinity with soil organic matter limiting thus migration within the soil profile. As far as reemission flux is concerned, we observed that for each investigated chemical, the averaged reemission flux rapidly reaches equilibrium during the contamination period, but with significant seasonal fluctuations. To explain these observations,

reemissions over 2 years were plotted with water content in soil, which is directly related to rainfall. The European scenario is shown on Figure 3.3. We observed a positive correlation between reemissions and water content for BaP, while it is negative for the other chemicals. These contrasting behaviors among chemicals can be explained by the relative contribution of resistances in water and air respectively that govern reemission processes : as comprehensively explained in parts 2.3.5 and 2.6.4, the reemission flux is mainly governed by two resistances in parallel describing the diffusive transfer in soil air and soil water respectively ; the resistance in soil air is similar for all the investigated chemicals that show similar molar weight ; instead, the resistance in soil water highly differ among chemicals because this parameter depends on the air-water partition coefficient K_{AW} . This results that the limiting process for reemissions depends on the chemical : for BaP, the resistance in soil water dominates the global resistance resulting in a positive correlation between reemissions and water content while an inverse behavior was observed for the other chemicals for which the soil air resistance dominates.

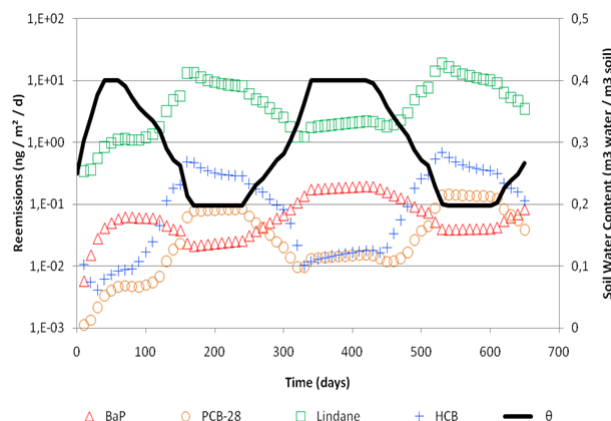


FIGURE 3.3 – Kinetics of reemissions and soil water content over time (European scenario).

3.4.3 Global uncertainty on reemissions

For each of the four chemicals and for each regional scenario, we performed more than 14,000 simulations with a combination of fifteen parameters randomly sampled in the PDFs defined in Table 3.1 and Table 3.3. We calculated for each simulation the average reemissions over time during the contamination period and during the regulation period. Statistical results are shown in Figure 3.4. Uncertainty in the reemissions estimate is highly dependent on the substance of concern : the uncertainty margin (i.e. the ratio between the 95th and 5th percentiles respectively) is the highest for BaP (i.e. a variation ranging over 2 orders of magnitude both under contamination and regulation context), because of the wide range of octanol-air partition coefficient, as explained further ; for HCB, Lindane and PCB-28, even if the uncertainty margin is lower (i.e. about 1 or 2 orders of magnitude under contamination context), it remains large. Such uncertainty margins justify then a sensitivity analysis able to identify the most sensitive parameters that should be better defined for improving the simulation robustness.

3.4.4 Ranking of parameters sensitivity

General comments

As explained in Material and Methods, we performed sensitivity analysis by using EFAST method. First (S_i) and total (ST_i) order sensitivity indices of the average reemissions during the two periods were calculated for nineteen parameters. Figure 3.5 represents S_i of nine of these parameters. The ten remaining parameters (i.e. ρ , D_s , δ_{air} , TSP , $f_{om,air}$, $v_{u,max}$, $\Delta H_{volatilization}$,

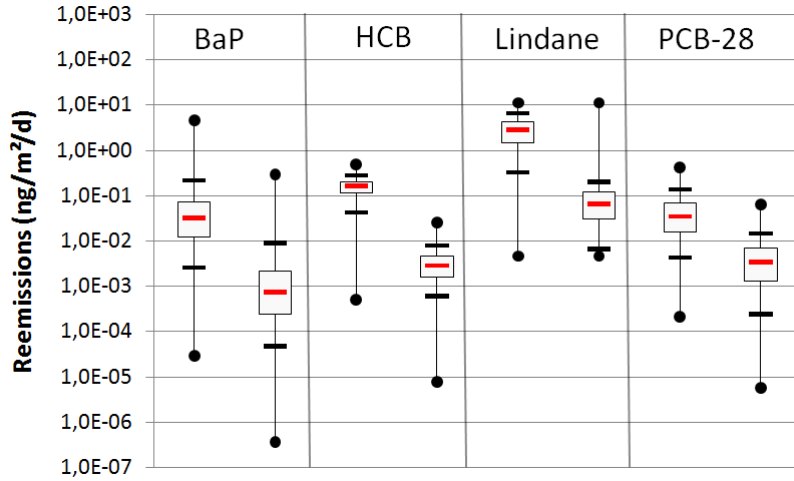


FIGURE 3.4 – Boxplots of average reemissions during the contamination period (on the left) and during the regulation period (on the right). Dots represent minimum and maximum values, dashes represent the 5th and 95th percentiles and boxes represent median, first and third quarters.

α , γ and \bar{R}) are not plotted because reemissions were calculated as being almost insensitive to their variations (i.e. negligible S_i values). The sum of first order sensitivity indices (i.e. $\sum S_i$) is below one for every simulation, meaning that the model is non-additive, i.e. that parameters cannot be considered as being independent and that the sensitivity of a given parameter may depend on the values affected to other interacting parameters. More precisely, if you take the example of the Alsace scenario under contamination context, $\sum S_i$ is 0.6, 0.95, 0.92 and 0.87 for BaP, HCB, Lindane and PCB-28 respectively; for the scenario under regulation context, $\sum S_i$ is globally lower, i.e. 0.45, 0.7, 0.83 and 0.77 for BaP, HCB, Lindane and PCB-28 respectively. These results indicate that some parameters highly interact for BaP in both contexts, while interactions are poorly important for the other substances under the contamination context (values close to 1). For the regulation context, more interactions are suggested from the values also for HCB, Lindane and PCB-28. These results are confirmed also by the analysis of $\sum ST_i$ values (results not shown). Nevertheless, the information given by the first (S_i) and total (ST_i) order sensitivity indices does not allow to formally identify the interacting parameters. The occurrence of such interactions justifies a posteriori our approach based on a global sensitivity analysis instead of local sensitivity analysis. Local sensitivity analysis based on One-At-a-Time (OAT) approaches is indeed unable to capture parameter interactions and can lead to irrelevant conclusions on the sensitivity ranking of parameters.

Influence of the specific-chemical properties

The parameters relating to degradation (λ and Q_{10}) have a weak impact on reemission during the contamination period ($S_i < 0.1$). On the contrary, they are very influent for regulation period. This observation can be explained because, in the absence of atmospheric input, the degradation process outweighs vertical transfers by diffusion or advection in determining the fate of pollutant in the soil profile. Q_{10} and λ are particularly sensitive for hexachlorobenzene, where they can explain together more than 60% of the output variance in all regional scenari. Partition coefficients between the different phases (H , K_{OC} and K_{OA}) are more or less influent, depending on the pollutant. During the contamination period, H is the predominant parameter for HCB, PCB-28 and Lindane : $S_i(H)$ is higher than 0.4 for all regional scenari (except for Lindane-Brittany) and it reaches 0.6 for PCB-28-Provence. For the European scenario its values are lower because it is in competition with natural variability. As mentioned above, degradation process is

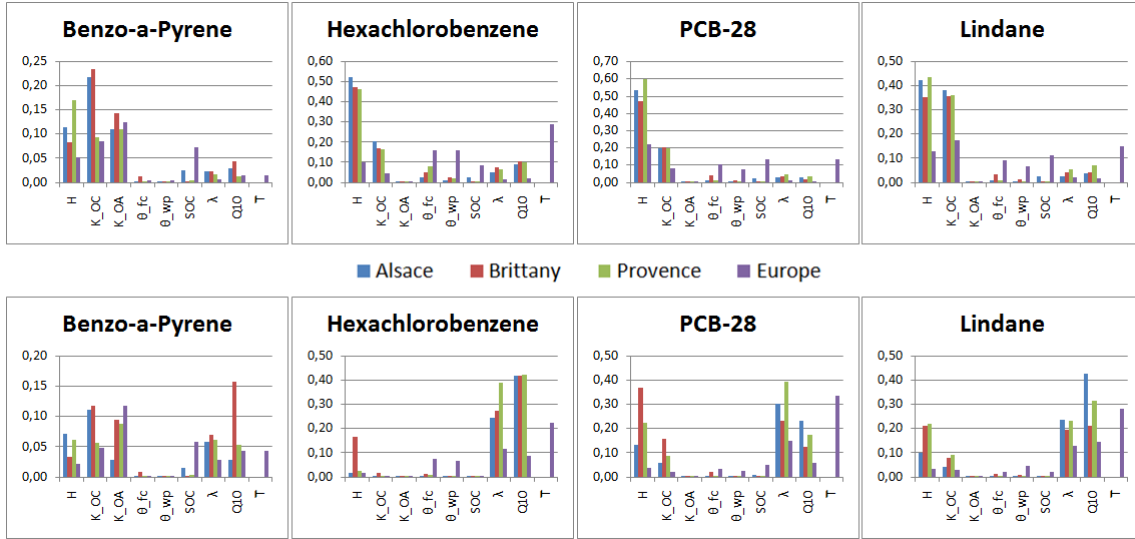


FIGURE 3.5 – First order sensitivity indices of Mean of Reemissions, for the contamination period (first row) and regulation period (second row).

predominant during the regulation period and first order sensitivity of Henry's law constant is much lower than Q_{10} and λ 's. Nevertheless H has a significant global impact on reemission with $ST_i(H) \approx 0.2$ ($ST_i(\lambda) \approx 0.35$), due to its interactions with other parameters. Despite the fact that reemissions are directly proportional to air-water partition coefficient (K_{AW}), its sensitivity indices are relatively low for BaP ($S_i(H) < 0.1$). For the latter chemical, K_{OC} was identified as the most sensitive parameter. This can be explained by the interactions between K_{AW} and K_{OC} : K_{OC} shows high values, meaning that the chemical is highly associated to particles. As it is poorly present in water and air phases and poorly available for volatilization, the influence of H becomes less important. K_{OC} is as influent as H for lindane. This can be explained by the PDF used for this parameter. Indeed, Huuskonen (2003) had less data for lindane determination of K_{OC} than Sabljčić et al. (1995) for BaP, PCB-28 and HCB, which results in more uncertain Student law (lower number of degrees of freedom). Finally reemissions are almost insensitive to octanol-air partition coefficient (K_{OA}) for HCB, Lindane and PCB-28 while it is influent for BaP. This parameter is used to determine the fraction ϕ of the pollutant associated to particulates (Harner and Bidleman, 1998) and influences thus the dry deposition flux of particles bound on soil. On the contrary wet scavenging does not take into account the partition between gaseous and particulate phases in the model because only total concentration in rain was available in EMEP data. The analysis of dry and wet deposition flux for each of the chemicals showed that dry deposition is negligible compared to wet deposition for Lindane, HCB and PCB-28 (results not shown). That explains why K_{OA} is poorly sensitive for these chemicals. For BaP instead, dry deposition is the dominant process and the total deposition flux and concomitant reemissions is then impacted by the K_{OA} uncertainty.

Sensitivity of soil properties and meteorological conditions

Reemissions from soil to atmosphere are poorly sensitive to soil organic content (SOC), S_i being below 0.02 for each regional case. Nevertheless S_i is higher for the European scenario because of the higher variability of SOC. The soil water contents at field capacity (θ_{fc}) and wilting point (θ_{wp}) allow calculating water and air contents within the soil. They have low influence for Lindane, PCB-28 and BaP. This was expected for this latter chemical because its transfer within the soil profile is mostly governed by the solid phase. For HCB, θ_{fc} and θ_{wp} have a significant impact on reemissions for European scenario ($S_i > 0.15$, 2nd and 3rd ranks).

First these two parameters are more variable for the whole Europe than for the French regions (Table 3.3), explaining the contrasting results for the European and regional scenario respectively. Second, HCB is more volatile than the other POPs and a high θ_{fc} value and/or a low θ_{wp} value increase soil air content and the possibility to volatilize. As explained in part 3 of Material and Methods, we tested the influence of meteorology on reemission process in the European scenario, by varying the mean and amplitude of rain and temperature for each simulation. Reemissions are sensitive to mean temperature \bar{T} , which has for example the higher sensitivity index for HCB, PCB-28 and lindane. This is consistent with literature which considers temperature as one of the key parameters involved in reemissions. The mean of annual rain has a very low influence for BaP. Finally the amplitude of rain and temperature do not affect the process of reemissions since their sensitivity indices are all less than 0.01. The bioturbation parameter is highly uncertain, due to the wide range of species (and their population) implied in this process. However it appears to have low influence on the determination of reemissions. This is also the case of the soil density. These two parameters have S_i lower than 0.05, except for BaP in Provence scenario.

3.5 Conclusion and Perspectives

Discretization is critical for the determination of reemissions. In particular, it was shown that the model is highly sensitive to low numbers of soil layers. However, it was observed that reemissions remain in the same order of magnitude when the layer number exceeds a given threshold. Nevertheless, it can be noted that we used here a regular soil discretization (i.e. constant layer thickness over depth). For further applications and for reducing the simulation time, a geometric progression of layer thickness according to the depth could also be possible. The description of the soil profile would be less accurate but only top-surface (for the determination of reemissions) and total mass of chemical is commonly used when wanting to simulate its fate in environment at regional or global scale.

The sensitivity analysis showed that several parameters (e.g. soil density, bioturbation diffusion coefficient) are poorly sensitive for reemissions estimate under our scenario. Best estimate generic values can be chosen for these parameters without significantly affecting the mean reemissions evaluation. An averaged common value can thus be taken at the European scale without losing the accuracy in the calculation of reemissions. Specific-chemical properties appear to have high influence on reemissions estimate. It is then important to consider accurate values of partition coefficients in some cases. For some scenario indeed, partition coefficients like K_{OC} and/or K_{AW} were shown to significantly contribute to the output variance because of the lack of knowledge on their actual value. The degradation rate is also highly uncertain and this can lead to an uncertain estimation of soil concentration profile, as shown by significant sensitivity index in some scenario. Improvements in LRAT modeling are then highly dependent on the improvements that will occur in the future in predictive geochemistry and in more robust determination of partition coefficients.

Concerning the soil parameters, the study showed that soil water contents at field capacity and at wilting point, as well as soil organic content, can influence reemissions under some specific meteorological scenario. In particular, it was shown that these parameters are sensitive for the European scenario, and poorly sensitive for regional values. These results suggest that mapping of these variables at regional scale could be necessary, but sufficient, to improve reemissions estimations and LRAT models. For pollutants having more affinity for water phase, advection would have more influence than diffusion and bioturbation, so an accurate determination of hydrological data would be important. Finally reemissions are highly sensitive to temperature for volatile compounds because it affects equilibrium between air and water phases. It can be noted that only the seasonal effect of temperature was considered in this study. This assumption is justified here

because of long-term scenari, but daily variations should be taken into account for shorter scenari.

This study showed that the ranking of parameters responsible for uncertainty highly depends on the scenario that is considered, e.g. on the investigated chemical and the spatial scale. Besides, the scenari that were considered in this paper are simple in respect to actual contamination situations that can show specific contextual patterns (e.g. spatial variability according to sources distribution, short-term and/or seasonal variations because of natural and/or anthropogenic conditions). In such situations, dynamics of exchanges at the air-soil interface can show short-term variations that are not taken into account in our scenario. The robustness of our conclusions is then valid in the frame of averaged air contamination conditions. The methodology presented in this paper could however be easily translated in other conditions. Before performing a coupled soil-atmospheric dispersion simulation, it can then be very relevant to realize a preliminary sensitivity study to prioritize the parameters to be improved in order to increase the simulation robustness. This study presents a comprehensive approach demonstrating the feasibility of such a sensitivity analysis coupling mechanistic modeling of key processes, probabilistic description of uncertain parameters, uncertainty propagation through Monte Carlo simulation and global sensitivity through variance-based methods. In the future, the approach presented here will be extended to include also processes involving vegetation.

Chapitre 4

Le modèle multi-milieux Polair3D-POP

Sommaire

Introduction	104
4.1 Modèle atmosphérique	104
4.1.1 Equation de transport atmosphérique	104
4.1.2 Processus de dégradation	105
4.2 Modèle de sol	107
4.3 Modèle de végétation	107
4.4 Modèle d'eau	107
4.5 Échanges entre les différents milieux	108
4.5.1 Dépôt humide	108
4.5.2 Échanges gazeux	111
4.5.3 Dépôt sec particulaire	115
4.5.4 Prélèvement racinaire	117
4.6 Implémentation du modèle multi-milieux	117
4.6.1 Fonctionnement du modèle multi-milieux	117
4.6.2 Résolution des équations de transport dans l'atmosphère et dans le sol .	117
4.6.3 Partition du sol entre le sol nu, la végétation et l'eau	120
4.6.4 Traitement du dépôt humide	120
4.6.5 Traitement des échanges gazeux	121
4.6.6 Dépôt sec particulaire	122
Conclusion	123

Introduction

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 1, les polluants organiques persistants, une fois émis dans l'atmosphère, sont transportés par des phases successives de dispersion atmosphérique, de dépôt et de réémissions. Afin de pouvoir suivre l'évolution des POPs depuis leurs lieux d'émissions, ce qui constitue la finalité de cette thèse, il apparaît donc nécessaire de considérer un modèle multi-milieux. Il existe deux grandes approches pour modéliser le devenir des POPs dans un modèle multi-milieux, celles-ci sont brièvement rappelées dans la partie ?? . Notre modèle est pour sa part constitué d'un modèle atmosphérique, Polair3D-POP, développé par Queguiner (2008), d'un modèle de sol multi-couches, présenté au chapitre 2, d'un modèle de végétation et d'un modèle simplifié d'eau.

L'objectif de ce chapitre est triple :

- (i) présenter nos choix de modélisation concernant le transport dans l'atmosphère, le sol, la végétation et l'eau (parties 4.1, 4.2, 4.3 et 4.4) ;
- (ii) expliquer la manière dont les échanges entre ces différents milieux ont été traités (partie 4.5) ; et
- (iii) décrire l'implémentation du modèle multi-milieux au sein de la plateforme Polyphemus (partie 4.6).

4.1 Modèle atmosphérique

4.1.1 Equation de transport atmosphérique

Le modèle de Chimie-Transport développé par le CEREa est le modèle eulérien Polair3D. Il décrit l'évolution de la concentration de polluants dans un domaine fixé à partir de conditions limites connues. Cette évolution est modélisée par une équation de transport "d'advection-diffusion" (équation 4.1) établie à partir des équations de conservation de la masse sous l'hypothèse d'incompressibilité. On réalise un couplage "off-line" avec les champs météorologiques, supposant ainsi que les polluants n'ont pas d'influence sur la dynamique atmosphérique. Les champs météorologiques (vent, pression, température, ...) sont donc des données d'entrée du modèle. Les POPs pouvant se trouver dans la phase gazeuse ou dans la phase particulaire, on fait une hypothèse d'équilibre entre les phases, ce qui permet de résoudre une équation de transport pour la concentration totale $C_{air}(\mathbf{x}, t)$ ($\mu\text{g.m}^{-3}$) à l'endroit $\mathbf{x} = (x, y, z)$ et à l'instant t au lieu d'en traiter deux (une pour la phase gazeuse et une pour la phase particulaire). Pour retrouver la concentration d'une des deux phases, il suffit d'utiliser la partition Φ calculée à partir des propriétés physico-chimiques des polluants en utilisant la méthode de Junge ou la méthode de Finizio (méthodes détaillées dans la partie 2.3.5 du chapitre 2 décrivant le modèle de sol).

$$\frac{\partial C_{air}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = - \operatorname{div}(u(\mathbf{x}, t) C_{air}(\mathbf{x}, t)) + \operatorname{div}(K_{mol}(\mathbf{x}, t) \nabla C_{air}(\mathbf{x}, t)) + \chi(C_{air}(\mathbf{x}, t)) + \sigma(\mathbf{x}, t) - \xi(\mathbf{x}, t) \quad (4.1)$$

où

- $\operatorname{div}(u(\mathbf{x}, t) C_{air}(\mathbf{x}, t))$ est le terme d'advection par le vent $u(\mathbf{x}, t)$ (m.s^{-1}) ;
- $\operatorname{div}(K_{mol}(\mathbf{x}, t) \nabla C_{air}(\mathbf{x}, t))$ représente l'homogénéisation des concentrations par diffusion moléculaire, représentée par la matrice des coefficients de diffusivité $K_{mol}(\mathbf{x}, t)$;
- $\chi(C_{air}(\mathbf{x}, t))$ est le terme de production ou de destruction chimique ;

- $\sigma(\mathbf{x}, t)$ symbolise les sources extérieures, à savoir les émissions ; et
- $\xi(\mathbf{x}, t)$ représente les échanges entre la surface et l'atmosphère (c'est-à-dire le dépôt humide, le dépôt sec particulaire et les échanges gazeux).

Cependant, les écoulements atmosphériques turbulents sont complexes et il est illusoire de les décrire de manière complète. Pour dépasser cette difficulté, on utilise des variables moyennes et des paramétrisations pour représenter la turbulence. On décompose donc les différents champs comme la somme d'une partie moyenne et d'une partie représentant les fluctuations autour de cette moyenne. Par exemple, on décompose la concentration atmosphérique ainsi :

$$C_{air}(\mathbf{x}, t) = \overline{C_{air}}(\mathbf{x}, t) + C'_{air}(\mathbf{x}, t) \quad (4.2)$$

où $\overline{C_{air}}$ est le champ moyen de concentration et C'_{air} le champ fluctuant.

Si on effectue cette décomposition dans l'équation 4.1 et qu'on applique l'opérateur moyenne à cette même équation, on obtient du terme d'advection un flux turbulent $div(u'(\mathbf{x}, t) C'_{air}(\mathbf{x}, t))$ qui peut être paramétré via l'introduction d'une matrice de coefficients turbulents $K(\mathbf{x}, t)$ ($m^2.s^{-1}$). La diffusion turbulente ayant beaucoup plus d'influence que la diffusion moléculaire dans l'atmosphère, cette dernière est négligée. Le terme de chimie fait a priori apparaître également des produits de fluctuation mais ceux-ci sont négligés sous l'hypothèse de mélange rapide et on suppose par conséquent que la moyenne des réactions chimiques est égale aux réactions chimiques appliquées au champ moyen de concentration.

On en déduit une équation moyenne pour le transport des POPs dans l'atmosphère (l'opérateur moyenne étant supprimé par souci de simplification des notations) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{air}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = & - div(u(\mathbf{x}, t) C_{air}(\mathbf{x}, t)) + div(K(\mathbf{x}, t) \nabla C_{air}(\mathbf{x}, t)) \\ & + \chi(C_{air}(\mathbf{x}, t)) + \sigma(\mathbf{x}, t) - \xi(\mathbf{x}, t) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Une description plus complète de l'équation de transport atmosphérique pourra être trouvée en consultant Debry (2004), Boutahar (2004) ou Mallet and Sportisse (2004).

4.1.2 Processus de dégradation

Les polluants organiques persistants, même s'ils sont peu réactifs, peuvent être transformés dans la phase gazeuse et la phase particulaire. Cette transformation chimique peut provenir de la photolyse, des réactions avec le radical hydroxyle OH ou avec d'autres espèces chimiques (le radical nitrate, l'ozone ou l'acide nitrique).

Le processus de dégradation est décrit par une équation du premier ordre :

$$\chi(C_{air}(\mathbf{x}, t)) = -(\Phi \lambda_{air}^{part} + (1 - \Phi) \lambda_{air}^{gas}) C_{air} \quad (4.4)$$

où Φ est la fraction de polluant adsorbé sur les particules atmosphériques, λ_{air}^{gas} (s^{-1}) la constante de dégradation du polluant dans la phase gazeuse et λ_{air}^{part} (s^{-1}) la constante de dégradation du polluant dans la phase particulaire.

La dégradation dans la phase gazeuse est supposée dominée par la réaction avec le radical OH :

$$\lambda_{air}^{gas} = \lambda_{OH}[OH] \quad (4.5)$$

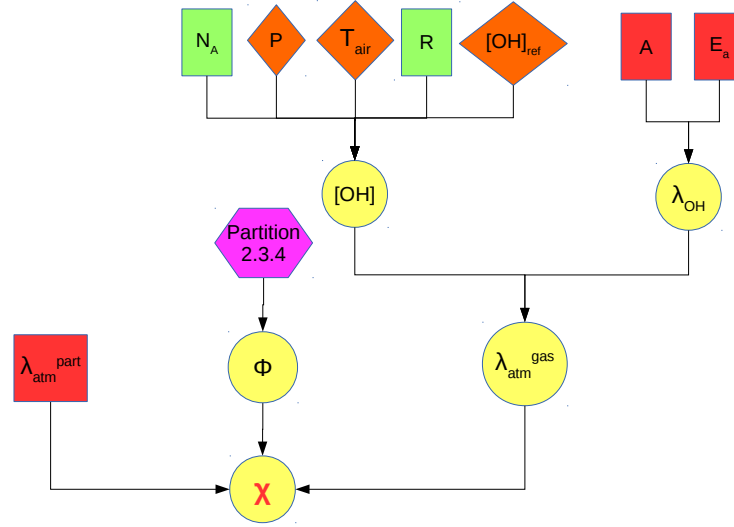


FIGURE 4.1 – Schéma des processus de dégradation dans l'atmosphère.

où $[OH]$ (molec.cm^{-3}) est la concentration du radical hydroxyle et λ_{OH} la constante de réaction avec le radical OH (en $\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Les concentrations $[OH]$ dépendent de la température, de la pression et du rayonnement solaire de la manière suivante, sous des conditions normales de pression et de température :

$$[OH] = \frac{P}{RT_{air}} [OH]_{ref} N_A \quad \text{si } RS > 2 \text{ W.m}^{-2}.s \quad (4.6)$$

où P (Pa) est la pression atmosphérique, T_{air} (K) la température, R ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) la constante des gaz parfaits, $N_A = 6,023.10^{23}$ le nombre d'Avogadro, RS le rayonnement solaire et $[OH]_{ref}$ (ppt) la concentration atmosphérique moyenne du radical hydroxyle utilisée dans EMEP/MSCW (1996) (voir Annexe B).

Quant à la constante de réaction OH, elle est calculée selon la loi d'Arrhenius :

$$\lambda_{OH} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{air}}\right) \quad (4.7)$$

où A ($\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est une constante dépendant du polluant et E_a (J.mol^{-1}) l'énergie d'activation de l'interaction avec le radical OH, dépendant également du polluant (valeurs en Annexe B).

En ce qui concerne la phase particulaire, en raison d'un manque de connaissances pour un certain nombre de polluants, la constante de dégradation des aérosols λ_{air}^{part} est prise sur la base des études de Chen et al. (2001) et appliquée à la famille des HAPs puis ajustée à partir des liens entre les propriétés photolytiques des HAPs sous forme particulaire et leur structure moléculaire. Les POPs considérés dans cette thèse sont principalement sous forme gazeuse excepté le BaP qui est un HAP. Par conséquent, hormis pour ce dernier polluant, la dégradation de la phase particulaire est négligée.

4.2 Modèle de sol

L'équation d'évolution de la concentration dans les sols a été longuement décrite au chapitre 2, nous la rappelons brièvement ici :

$$\frac{\partial C_{soil}}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_{soil}}{\partial z^2} - v_e \frac{\partial C_{soil}}{\partial z} - \lambda C_{soil}. \quad (4.8)$$

Dans les chapitres 2 et 3, le contenu en eau θ et en air a , ainsi que la température dans le sol T étaient supposés constants dans tout le sol. Pour la simulation multi-milieus, nous avons utilisé des données météorologiques issues du modèle ECMWF (voir chapitre 5) et θ , a et T dépendent alors de z . La vitesse d'advection v_e , le coefficient de diffusion D_e et le taux de dégradation λ varient par conséquent dans l'espace et le temps. Cependant, en raison d'un manque de données, notamment concernant l'évaporation, le calcul de la vitesse d'advection dans le sol s'est révélé impossible. Comme le processus de transfert par advection semble négligeable (voir chapitres 2 et 3) pour les POPs hydrophobes considérés, nous avons donc décidé de ne pas le représenter pour nos simulations et l'équation d'évolution dans le sol devient :

$$\frac{\partial C_{soil}}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_{soil}}{\partial z^2} - \lambda C_{soil}. \quad (4.9)$$

4.3 Modèle de végétation

Nous avons considéré un modèle relativement simple en ce qui concerne la végétation. Celle-ci est modélisée comme un compartiment homogène (i.e. on ne distingue pas par exemple la concentration dans les feuilles, les tiges ou les racines). L'objectif de ce modèle n'est donc pas de décrire finement les processus ayant lieu au niveau des plantes mais plutôt d'estimer les échanges avec le sol et l'atmosphère. Ainsi, les processus modélisés sont le dépôt atmosphérique intercepté par la végétation, le prélèvement racinaire depuis le sol vers les plantes et la dégradation dans la végétation.

Ceci nous mène à considérer l'équation suivante pour la végétation :

$$\frac{\partial C_{veg}}{\partial t} = \frac{1}{z_{veg}} (F_{veg}^{wet} + F_{veg}^{dry,part} + F_{veg}^{dry,gas}) + F_{soil-root} - \lambda_{veg} C_{veg} \quad (4.10)$$

où C_{veg} ($\mu\text{g.m}^{-3}$) est la concentration de polluant dans la végétation, z_{veg} (m) est la hauteur de la végétation, F_{veg}^{wet} et $F_{veg}^{dry,part}$ ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) sont respectivement les dépôts humide et sec particulaire sur la végétation, $F_{veg}^{dry,gas}$ ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) représente les échanges gazeux entre la végétation et l'atmosphère, $F_{soil-root}$ ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) est le prélèvement racinaire depuis le sol vers les plantes, et λ_{veg} (s^{-1}) est le taux de dégradation qui dépend du polluant et de la végétation considérés mais est constant dans le temps (voir Annexe B). Les quatre premiers processus sont détaillés dans la partie 4.5.

4.4 Modèle d'eau

Le modèle d'eau est très simplifié, il ne considère que les dépôts atmosphériques et la dégradation :

$$\frac{\partial C_{water}}{\partial t} = \frac{1}{z_{water}} (F_{water}^{wet} + F_{water}^{dry,part} + F_{water}^{dry,gas}) - \lambda_{water} C_{water} \quad (4.11)$$

où C_{water} ($\mu\text{g.m}^{-3}$) est la concentration de polluant dans l'eau, z_{water} (m) est la hauteur d'eau (supposée égale à la thermocline), F_{water}^{wet} et $F_{water}^{dry,part}$ ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) sont respectivement

les dépôts humide et sec particulaire sur l'eau, $F_{water}^{dry,gas}$ ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) représente le dépôt gazeux depuis l'atmosphère, et λ_{water} (s^{-1}) est le taux de dégradation du polluant considéré dans l'eau.

Notre modèle d'eau consiste donc uniquement en un réservoir qui reçoit des dépôts venant de l'atmosphère et peut se dégrader. Les polluants sont supposés statiques dans ce milieu, ce qui ne représente pas bien la réalité. Les courants marins permettent en effet le transport de POPs par advection. Néanmoins, en raison de la complexité de ces processus et des informations nécessaires pour les prendre en compte, nous avons préféré ne pas les modéliser. Les processus d'échanges avec les sédiments sont également négligés.

4.5 Échanges entre les différents milieux

Comme on a pu l'entrevoir dans les parties précédentes, les différents modèles ont des termes de sources ou de pertes concernant les échanges entre les milieux. Ces échanges, représentés sur la figure 4.2, dépendent de la concentration dans les différents milieux mais aussi de certains paramètres comme les vitesses de dépôt par exemple. La modélisation de ces échanges est décrite dans les parties suivantes.

Les échanges entre le sol et l'atmosphère (dépôt sec particulaire, dépôt humide, échanges gazeux) ont été décrits de façon simplifiée au chapitre 2. Ils sont redéfinis dans cette partie en prenant notamment en compte les conditions météorologiques (vent, température, pression) et l'interception d'une partie des dépôts par la végétation.

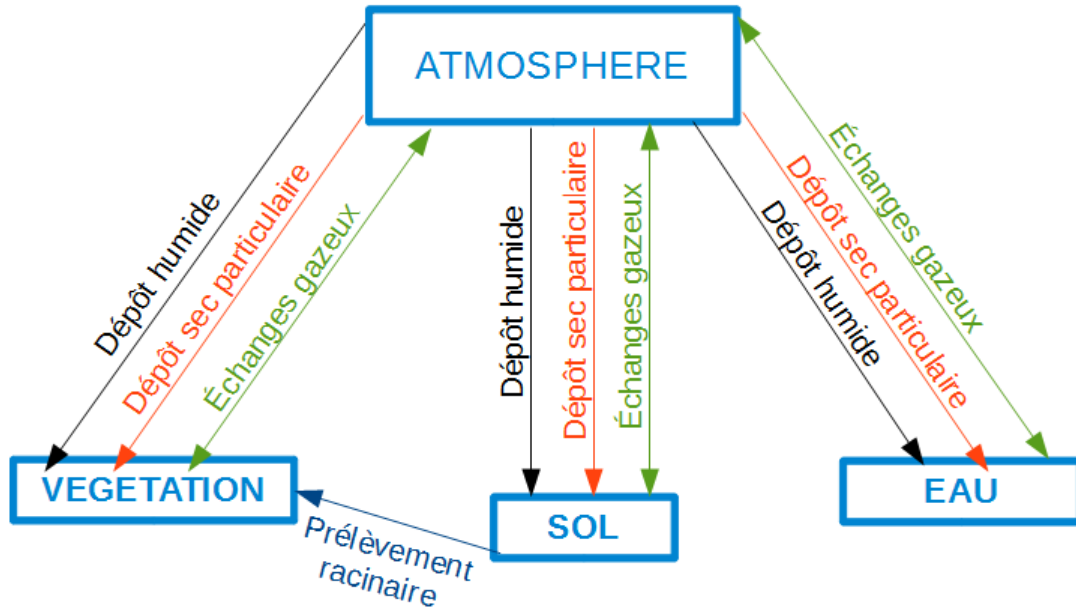


FIGURE 4.2 – Représentation des différents échanges entre l'atmosphère, le sol, la végétation et l'eau pris en compte dans notre modèle multi-milieux.

4.5.1 Dépôt humide

Le dépôt humide concerne la phase particulaire aussi bien que la phase gazeuse. Il s'exprime à l'aide des coefficients de lessivage dans la phase particulaire λ_{scav}^{part} (s^{-1}) et dans la phase gazeuse λ_{scav}^{gas} (s^{-1}), correspondant au taux de décroissance du polluant dans l'atmosphère :

$$F_{atm}^{wet} = (\lambda_{scav}^{part} C_{atm}^{part} + \lambda_{scav}^{gas} C_{atm}^{gas}) \times \Delta z \quad (4.12)$$

où Δz (m) est la hauteur de la couche lessivée.

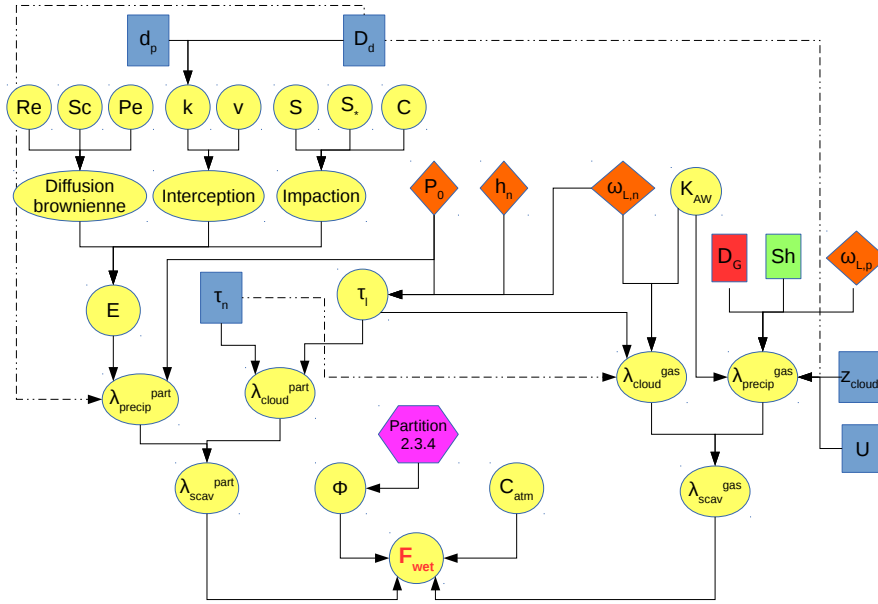


FIGURE 4.3 – Schéma des processus impliqués dans le dépôt humide.

On peut réécrire ce flux directement en fonction de la concentration totale dans l'atmosphère calculée dans le modèle :

$$F_{atm}^{wet} = (\lambda_{scav}^{part} \Phi C_{atm} + \lambda_{scav}^{gas} (1 - \Phi) C_{atm}) \times \Delta z \quad (4.13)$$

Les POPs présents dans l'atmosphère peuvent être lessivés par les précipitations de deux façons : soit ils sont absorbés par les nuages et peuvent être précipités lors d'épisodes pluvieux, soit ils sont absorbés par les gouttes de pluie au moment de la précipitation. Les coefficients λ_{scav}^{part} et λ_{scav}^{gas} sont donc décomposés en un terme de lessivage par le nuage $\lambda_{in\,cloud}$ et un terme de lessivage par les précipitations $\lambda_{below\,cloud}$.

Lessivage en phase particulaire

- Pour le calcul du coefficient de lessivage dans les nuages, on émet une hypothèse d'“équilibre” selon laquelle les particules sont instantanément capturées par le nuage si ce dernier est diagnostiqué (Roselle and Binkowski, 1999). Le coefficient de lessivage dans le nuage pour les particules ($\lambda_{in\,cloud}^{part}$) s'écrit alors :

$$\lambda_{in\,cloud}^{part} = \lambda_n = \frac{e^{-\tau_n/\tau_l} - 1}{\tau_n} \quad (4.14)$$

où τ_n est le temps caractéristique de la durée de vie du nuage, pris égal à 1 heure (Roselle and Binkowski, 1999) et τ_l est le temps de vidange du nuage pour une intensité de précipitation donnée. Ce dernier s'exprime ainsi :

$$\tau_l = \frac{3,6}{10^{-6}} \frac{\omega_{L,n} h_n}{Rain} \quad (4.15)$$

où h_n (m) est la hauteur du nuage ; ω_L ($m^3_{water} \cdot m^{-3}_{air}$) est le contenu en eau liquide dans le nuage et $Rain$ ($mm \cdot h^{-1}$) l'intensité des précipitations. Un nuage est diagnostiqué quand le

contenu en eau liquide dans l'air est supérieur à un seuil fixé à $0,07 \text{ g.m}^{-3}$ (Fahey, 2003).

- Le lessivage par les précipitations décrit la chute des gouttes d'eau ayant intercepté des particules. Le coefficient de lessivage sous le nuage $\lambda_{below\ cloud}^{part}$, pour des particules mono-dispersées de diamètre d_p et des gouttes d'eau de diamètre D_d , peut être calculé comme proposé par Slinn (1977) :

$$\lambda_{below\ cloud}^{part} = \frac{3}{2} \frac{E(D_d, d_p) Rain}{D_d} \quad (4.16)$$

où $E(D_d, d_p)$ est le coefficient d'efficacité de collecte, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de collisions entre les gouttes d'eau et les particules et le nombre de particules se trouvant dans le volume géométrique balayé.

L'efficacité de collision dépend de la taille des particules et des gouttes d'eau. Trois processus de collecte des particules par les gouttes de pluie sont classiquement représentés :

- (i) l'impaction, qui intervient lorsque l'inertie de la particule est trop grande pour suivre les lignes de courant générées par la chute de la goutte de pluie. Ce mécanisme est prépondérant pour les particules ayant un diamètre supérieur à $2 \mu\text{m}$ mais diminue fortement avec la taille des particules ;
- (ii) l'interception, qui se produit lorsque la particule passe à proximité de la goutte et dépend plus de la géométrie de la particule que de sa masse ; et
- (iii) la diffusion brownienne qui traduit un mouvement aléatoire des particules pouvant entraîner leur collecte par les gouttes. Ce processus est prépondérant pour les particules de diamètre inférieur à $0,2 \mu\text{m}$.

Slinn (1977) a proposé une expression semi-empirique du coefficient d'efficacité en fonction de ces trois processus :

$$E = \frac{4}{Pe} (1 + 0,4 Re^{1/2} Sc^{1/3}) + 4k \left(k + \frac{1 + 2vk}{1 + v Re^{-1/2}} \right) + \left(\frac{S - S_*}{S + C} \right)^{3/2} \quad (4.17)$$

où

- le premier terme représente la collecte par diffusion brownienne, avec Re le nombre de Reynolds qui permet de caractériser la nature d'un écoulement, Sc le nombre de Schmidt qui donne l'importance relative du transfert de masse et de quantité de mouvement, Pe le nombre de Péclet ($Pe = Re Sc$) ;
- le deuxième terme représente la collecte par interception, avec $k = d_p / D_d$ est le rapport des diamètres des particules et de la goutte, v est le ratio des viscosités dynamiques de l'eau et de l'air ; et
- le troisième terme représente l'impaction, avec S , S_* et C des coefficients empiriques faisant intervenir la vitesse limite de chute des gouttes et le temps de relaxation des particules.

Lessivage en phase gazeuse

- Pour le lessivage des espèces gazeuses par les nuages, on suppose que le transfert de masse de la phase gazeuse vers la phase aqueuse n'est pas total, sous l'hypothèse d'un équilibre de Henry, et le coefficient est défini comme suit :

$$\lambda_{in\ cloud}^{gas} = \lambda_n \frac{\omega_{L,n} K_{AW}}{1 + \omega_L K_{AW}} \quad (4.18)$$

où λ_n est le coefficient de lessivage défini dans l'équation 4.14, $\omega_{L,n}$ ($\text{m}_{eau}^3 \cdot \text{m}_{air}^{-3}$) le contenu en eau liquide dans le nuage et K_{AW} ($\text{m}_{air}^3 \cdot \text{m}_{water}^{-3}$) est le coefficient air-eau dépendant du

polluant et de la température (voir équation 3.2).

- En ce qui concerne le lessivage des espèces gazeuses par les précipitations, si on écrit le bilan de masse dans la goutte d'eau on peut alors quantifier la perte du polluant en fonction d'un coefficient de lessivage comme utilisé par Sportisse and Bois (2002) comme :

$$\lambda_{below\ cloud}^{gas} = \frac{6\omega_{L,p}}{D_d} \frac{D_g Sh}{D_d} \exp\left(-\frac{6 D_G Sh z_n}{D_d^2 U K_{AW}}\right) \quad (4.19)$$

où D_G ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusivité du gaz dans l'air), D_d (m) celui des gouttes d'eau, z_n (m) est la distance à la base du nuage, U (m.s^{-1}) la vitesse de chute, $\omega_{L,p}$ ($\text{m}_{eau}^3.\text{m}_{air}^{-3}$) le contenu en eau liquide précipitante et Sh le nombre de Sherwood.

Cette formulation suppose que la goutte est initialement vierge de polluant et que la zone traversée a une concentration homogène. La goutte se charge en polluant durant sa chute et cette charge est de plus en plus difficile, ce qui est traduit dans l'équation 4.19 par le terme négatif sous la fonction exponentielle.

4.5.2 Échanges gazeux

L'intérêt du couplage entre un modèle d'atmosphère et des modèles de surface réside dans la modélisation des échanges qui peuvent avoir lieu entre ces modèles. En effet, une fois que les POPs sont déposés au sol, ils peuvent être réémis. Le sol et la végétation ne sont donc pas seulement des réservoirs recevant les dépôts mais peuvent au contraire être une source de POPs pour l'atmosphère.

Ces échanges gazeux entre l'atmosphère et un type de surface sont exprimés selon un gradient de concentration gazeuse entre l'atmosphère et la surface considérée. Le flux gazeux entre l'atmosphère et la surface est ainsi exprimé comme suit :

$$F_{atm-surf}^{dry,gas} = v_{surf}^{dry,gas} \times (C_{surf}^{gas} - C_{atm}^{gas}). \quad (4.20)$$

où $v_{surf}^{dry,gas}$ est la vitesse d'échange gazeux sur la surface.

Ce flux peut-être négatif si la concentration gazeuse dans l'atmosphère est supérieure à la concentration gazeuse de la surface, auquel cas le flux est dirigé de l'air vers la surface. On est alors en situation de dépôt gazeux atmosphérique.

Si au contraire la concentration gazeuse dans l'atmosphère est inférieure à celle de la surface, alors le flux est positif, dirigé de la surface vers le sol. Ceci correspond à une situation de réémisions.

La vitesse d'échange gazeux dépend des propriétés de l'espèce considérée, des conditions météorologiques mais elle varie aussi fortement selon la surface d'échange. Une des paramétrisations les plus citées pour les échanges gazeux est celle proposé par Wesely (1989). Elle considère que le dépôt peut être décomposé en trois grandes étapes successives :

- (i) un processus de transport vers le sol par diffusion turbulente dans la couche de surface ;
- (ii) un processus de transport par diffusion moléculaire à travers une fine couche d'écoulement laminaire ; et
- (iii) la captation par la surface via des réactions physico-chimiques.

Ces phénomènes interviennent successivement au cours de la chute. Cette couche a pour propriété que les flux verticaux y sont constants. Ceci justifie le fait qu'on calcule le flux de dépôt sec à partir des valeurs de concentration de la première couche du modèle.

Par analogie avec la loi d'ohm en électricité, la vitesse d'échange gazeux $v_{surf}^{dry,gas}$ s'écrit alors :

$$v_{surf}^{dry,gas} = \frac{1}{R_a + R_b + R_c}. \quad (4.21)$$

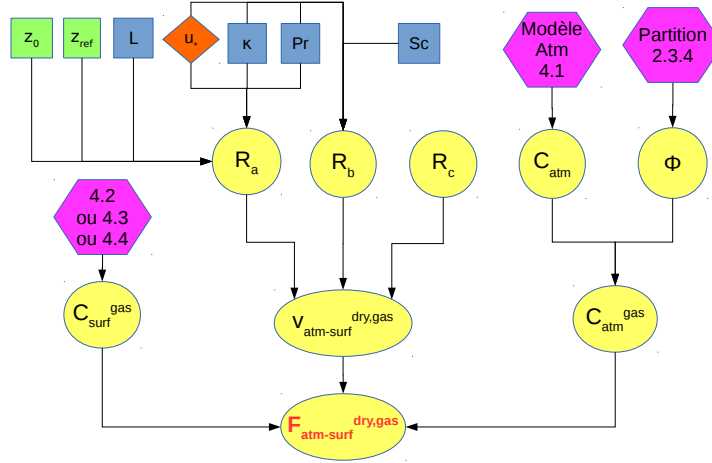


FIGURE 4.4 – Schéma des échanges gazeux entre la surface et l'atmosphère.

où R_a , R_b et R_c (s.m^{-1}) sont respectivement les résistances aérodynamique, laminaire et de surface.

Ces résistances sont explicitées ci-dessous.

Résistance aérodynamique R_a

La résistance aérodynamique représente le transfert de masse du polluant par diffusion turbulente qui tend à homogénéiser les concentrations dans la couche limite de surface.

On rappelle que la décomposition des champs de vent et de concentration en un terme moyen et un terme fluctuant fait intervenir dans l'équation de transport atmosphérique un terme non-linéaire $\text{div}(u'(\mathbf{x}, t) C'_{air})$ qui représente l'effet de la turbulence sur la dispersion atmosphérique (voir partie 4.1.1). Un choix de fermeture à l'ordre 1 de la composante verticale du terme turbulent est effectué (hypothèse de Boussinesq) :

$$F = -\overline{w' C'_{air}} = K_t \frac{\partial C_{air}}{\partial z} \quad (4.22)$$

où w est la composante verticale du vent, K_t est le coefficient turbulent et F le flux turbulent.

Si on réalise l'approximation suivante valable "assez loin" de la paroi :

$$K_t = \frac{\nu_t}{Sc} \approx \nu_t \quad (4.23)$$

où ν_t ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est le coefficient de viscosité cinématique, on peut alors écrire en supposant le flux turbulent constant sur la colonne d'air et en intégrant l'équation 4.22 entre la hauteur de rugosité z_0 (qui marque la fin de la couche aérodynamique, varie en fonction de la saison et est définie en Annexe C) et la hauteur de référence z_{ref} (correspondant à la moitié de l'épaisseur de la première couche atmosphérique, soit 25m) :

$$C_{air}(z) - C_{air}(z_0) = F \int_{z_0}^{z_{ref}} \frac{1}{\nu_t} dz. \quad (4.24)$$

C'est cette intégrale que l'on nomme résistance aérodynamique :

$$R_a = \int_{z_0}^{z_{ref}} \frac{1}{\nu_t} dz. \quad (4.25)$$

Pour exprimer cette intégrale, on s'intéresse à l'équation de conservation de quantité de mouvement. Si on décompose les différents champs comme pour l'équation de la concentration, on obtient un terme turbulent $\text{div}(\overline{u'w'})$ qu'on approche également par une hypothèse de Boussinesq :

$$-\overline{u'w'} = \nu_t \frac{\partial u}{\partial z}. \quad (4.26)$$

Ce terme supposé constant (hypothèse de couche à "flux constant") permet d'introduire la vitesse de frottement u_* (m.s⁻¹) telle que

$$u_*^2 = -\overline{u'w'}, \quad (4.27)$$

ce qui nous permet d'exprimer la viscosité dynamique ν_t :

$$\frac{1}{\nu_t} = \frac{1}{u_*^2} \frac{\partial u}{\partial z}. \quad (4.28)$$

En choisissant de considérer le modèle de Prandtl pour la longueur de mélange, on écrit

$$\nu_t = L^2 \left| \frac{\partial u}{\partial z} \right| \quad (4.29)$$

et

$$L = \kappa z \quad (4.30)$$

où $\kappa=0,4$ est la constante de Von Karman et L la longueur de Monin-Obukhov, d'où l'égalité :

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{u_*}{\kappa z}. \quad (4.31)$$

On peut ainsi réécrire la résistance aérodynamique :

$$R_a = \int_{z_0}^{z_{ref}} \frac{1}{u_*} \frac{1}{\kappa z} dz, \quad (4.32)$$

soit, en intégrant :

$$R_a = \frac{1}{u_* \kappa} \ln\left(\frac{z_{ref}}{z_0}\right). \quad (4.33)$$

Cette expression est valable en condition neutre. Cependant, en condition atmosphérique instable, il faut considérer des effets correctifs en rajoutant des fonctions de stabilité. La résistance aérodynamique de l'altitude z_0 (m) à la hauteur z_{ref} (m) s'exprime alors :

$$R_a = \frac{Pr}{\kappa u_*} \left[\ln\left(\frac{z_0}{z_{ref}}\right) - \Psi_h\left(\frac{z_0}{L}\right) + \Psi_h\left(\frac{z_{ref}}{L}\right) \right] \quad (4.34)$$

où $Pr=0,4$ est le nombre de Prandtl qui compare la rapidité des phénomènes thermiques et hydrodynamiques.

La fonction Ψ_h est une fonction de stabilité pour la chaleur. Elle est déterminée à partir de mesures expérimentales (Businger et al., 1971) :

$$\Psi_h(\xi) = \begin{cases} -6\xi & \text{si } \frac{1}{L} \geq 0 \\ 2 \ln\left(\frac{1+x^2}{2}\right) & \text{si } \frac{1}{L} < 0 \end{cases} \quad (4.35)$$

où $x = (1 - 9\xi)^{\frac{1}{4}}$ et $\xi \in \left\{ \frac{z_0}{L}; \frac{z_{ref}}{L} \right\}$.

Résistance de couche quasi-laminaire R_b

La résistance de la couche quasi-laminaire traduit l'importance de la diffusion moléculaire dans la sous-couche laminaire directement en contact avec la surface, la diffusion turbulente devenant négligeable. Elle est calculée de façon générale à partir de la vitesse de frottement :

$$R_b = \frac{1}{\kappa u_*} \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{2/3} \quad (4.36)$$

Résistance de surface R_c

La résistance de la surface représente les interactions physico-chimiques entre le polluant considéré et la surface d'adsorption/absorption.

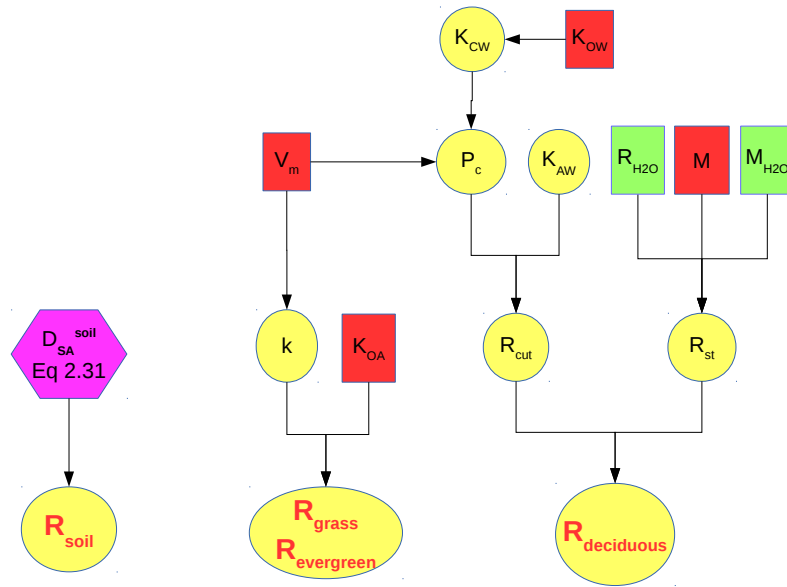


FIGURE 4.5 – Schéma des résistances de surfaces.

- Pour le sol, elle est égale à l'inverse du coefficient D_{SA}^{soil} défini dans la partie 2.3.5 :

$$R_c(soil) = \frac{1}{D_{SA}^{soil}} \quad (4.37)$$

- Pour le cas des prairies et des cultures agricoles, R_c est assimilée à une résistance cuticulaire comme décrit par une expérience de Tolls and McLachlan (1994) sur un type d'herbe. McLachlan et al. (1995) ont utilisé cette étude pour en déduire l'expression de R_c à partir du coefficient de partage octanol-air K_{OA} et d'un coefficient de transfert de masse k ($m.s^{-1}$) :

$$\log(R_c(grass)) = -\log(k) - \log(K_{OA}) \quad (4.38)$$

avec

$$\log(k) = -5,29 \log(V_m) + 1,43 \quad (4.39)$$

où V_m ($cm^3.mol^{-1}$) est le volume molaire du polluant.

- Pour la forêt à feuilles caduques, la résistance de surface est déterminée à partir de deux résistances en parallèle, à savoir une résistance cuticulaire R_{cut} et une résistance stomatique R_{st} selon Riederer (1990) :

$$\frac{1}{R_c(deciduous\ forest)} = \frac{1}{R_{cut}} + \frac{1}{R_{st}} \quad (4.40)$$

La résistance stomatique dépend de la résistance pour la vapeur d'eau et de la masse molaire de l'eau et du polluant (Baldocchi et al., 1987), soit :

$$R_{st} = R_{H_2O} \sqrt{\frac{M}{M_{H_2O}}} \quad (4.41)$$

où la résistance pour la vapeur d'eau R_{H_2O} est égale à 2.10^3 s.m^{-1} , M est la masse molaire du polluant et $M_{H_2O} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$.

La résistance cuticulaire est déterminée selon Riederer (1990) :

$$R_{cut} \approx \frac{K_{AW}}{P_c 10^{-2}} \quad (4.42)$$

où $P_c \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$ est la perméance du cuticule. Ce paramètre décrit la captation d'un polluant dissous par la pluie, l'humidité ou l'irrigation, arrivant à la surface du cuticule. Il est estimé expérimentalement pour la forêt dite caduque par (Kerler and Schönherr, 1988) :

$$\log(P_c) = \frac{238}{V_m} \log(K_{CW}) - 12,48 \quad (4.43)$$

avec

$$\log(K_{CW}) = 0,97 \log(K_{OW}) + 0,057 \quad (4.44)$$

où K_{CW} est le coefficient de partage cuticule/eau du polluant et K_{OW} est le coefficient de partage octanol/eau du polluant.

- En ce qui concerne la forêt dite persistante, le calcul de R_c se fait de la même manière que pour la prairie et les cultures agricoles.

$$\log(R_c(evergreen\ forest)) = -\log(k) - \log(K_{OA}) \quad (4.45)$$

où le coefficient de transfert k est défini par Hauk et al. (1994) à partir d'expériences sur des espèces "Epicea" :

$$\log(k) = -5,61 \log(V_m) + 2,94 \quad (4.46)$$

4.5.3 Dépôt sec particulaire

Le flux de dépôt sec particulaire sur une surface, $F_{surf}^{dry,part}$, s'exprime comme le produit de la concentration atmosphérique particulaire C_{atm}^{part} ($\mu\text{g.m}^{-3}$) par une vitesse de dépôt particulaire $v_{surf}^{dry,part}$ (m.s^{-1}) :

$$v_{surf}^{dry,part} = \frac{1}{R_a + R_{surf}} + v_{sed} \quad (4.47)$$

où $R_a \text{ (s.m}^{-1}\text{)}$ est la résistance aérodynamique définie dans la partie 4.5.2, $R_{surf} \text{ (s.m}^{-1}\text{)}$ est la résistance due à la surface et v_{sed} est la vitesse de sédimentation qui traduit l'effet conjugué de la gravitation et des frottements sur une particule dans de l'air au repos. Cette vitesse est néanmoins négligée dans notre modèle.

La résistance de surface R_{surf} dépend de la surface considérée et est définie ci-dessous pour la végétation, le sol nu et l'eau :

- Selon Tsyro and Erdman (2000), la résistance de surface pour le sol nu dépend du diamètre des particules d_p , de la vitesse de frottement u_* et de la hauteur de rugosité z_0

$$\frac{1}{R_{surf}(soil)} = \begin{cases} (0,0002 u_*^2 + 0,0001) (z_0 \cdot 10^3)^{0,33} & \text{pour } d_p = 0,55 \text{ } \mu m \\ 0,0004 u_*^2 + 0,0002 & \text{pour } d_p = 0,84 \text{ } \mu m \end{cases} \quad (4.48)$$

- Pour l'herbe et les cultures agricoles, la résistance de surface est proposée par Wesely et al. (1985) pour des particules sub-microniques ($d_p \simeq 0,5 \mu m$) :

$$\frac{1}{R_{surf}(grass)} = u_* \times \begin{cases} A & \text{pour } \frac{1}{L} \geq 0 \text{ (stratification stable)} \\ A[1 + (\frac{B}{-L})^{\frac{2}{3}}] & \text{pour } \frac{1}{L} < 0 \text{ (stratification instable)} \end{cases} \quad (4.49)$$

où $A=0,002$ et $B=300$ (Wesely et al., 1985).

- Pour les forêts persistantes, la résistance $R_{evergreen forest}$ est basée sur la paramétrisation de Ruijgrok et al. (1997) :

$$\frac{1}{R_{surf}(evergreen forest)} = \frac{E_{veg} u_*^2}{u_h} \quad (4.50)$$

où E_{veg} est le coefficient de collecte total pour les particules à l'intérieur du couvert végétal ; u_h ($m.s^{-1}$) est la vitesse du vent à la hauteur du couvert végétal estimée à 20m. Le coefficient de collection total dépend du diamètre des particules, selon Tsyro and Erdman (2000) :

$$E_{veg} = \begin{cases} 0,06 u_*^{0,3} & \text{pour } d_p = 0,55 \text{ } \mu m \\ 0,075 u_*^{0,3} & \text{pour } d_p = 0,84 \text{ } \mu m \end{cases} \quad (4.51)$$

La vitesse du vent est calculée selon la formule :

$$u_h = \frac{u_*}{\kappa} \left[\ln\left(\frac{z_{ref} - d_0}{z_0}\right) - \Psi_m\left(\frac{z_0 - d_0}{L}\right) + \Psi_m\left(\frac{z_0}{L}\right) \right] \quad (4.52)$$

où d_0 (m) est la hauteur de déplacement qui varie en fonction de la saison et est définie au chapitre 5 ; z_{ref} est la hauteur du couvert végétal estimée à 20 m et Ψ_m est une fonction de stabilité :

$$\Psi_m = \begin{cases} -\beta_m \xi, & \beta_m = 6 & \text{à } L > 0 \\ \ln\left(\frac{(1+x)^2}{4}\right) + \ln\left(\frac{1+x^2}{2}\right) - 2arctg(x) + \frac{\pi}{2} & \text{à } L < 0 \end{cases} \quad (4.53)$$

où $x = (1 - \gamma_m \xi)^{1/4}$; $\gamma_m = 16$ et $\xi \in \{\frac{z_0 - d_0}{L}; \frac{z_0}{L}\}$

- Dans le cas de la forêt à feuilles caduques :

$$R_{surf}(deciduous forest) = \begin{cases} R_{surf}(evergreen forest) & \text{de mai à septembre} \\ R_{surf}(soil) & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.54)$$

- La résistance à l'eau est obtenue à partir des données de Lindfors et al. (1991) (Pekar, 1996) :

$$\frac{1}{R_{surf}(water)} = \begin{cases} 0,15 u_*^2 + 0,013 & \text{pour } d_p = 0,55 \text{ } \mu m \\ 0,15 u_*^2 + 0,023 & \text{pour } d_p = 0,84 \text{ } \mu m \end{cases} \quad (4.55)$$

4.5.4 Prélèvement racinaire

Lorsque les plantes ont besoin d'eau, elles la puisent dans le sol via leurs racines. Cette eau peut être contaminée en POPs. Elle est transportée jusqu'aux feuilles à travers un phénomène de translocation par transpiration. Ce processus est modélisé à partir d'un "facteur de concentration du flux transpiratoire" $TSCF$ qui représente le rapport de concentration entre la sève et l'eau du sol à l'extérieur de la plante :

$$F_{soil-root} = K_c \times TSCF \times ET_P \times C_{soil}^{liquid} \quad (4.56)$$

où K_c est le coefficient cultural de la végétation ; ET_P ($m.s^{-1}$) est l'évapotranspiration potentielle et C_{soil}^{liquid} est la concentration en POP du sol dans la phase liquide. Le facteur de concentration du flux transpiratoire s'exprime à partir du coefficient de partage octanol/eau du polluant K_{OW} selon la relation de Briggs et al. (1982) qui ont mené des études sur un type d'herbe :

$$TSCF = 0,784 \exp \left[\frac{-(\log(K_{OW} - 1,78))^2}{2,44} \right] \quad (4.57)$$

Il est à noter qu'en se comparant à des valeurs expérimentales, Trapp and Matthies (1995) ont pu remarquer que ce facteur est un paramètre incertain, en particulier, pour les espèces chimiques très lipophiles.

4.6 Implémentation du modèle multi-milieux

L'implémentation de notre modèle multimilieux a été réalisée au sein de Polyphemus, la plate-forme développée au CEREAS et dédiée à la modélisation de la qualité de l'air (Mallet et al., 2007).

4.6.1 Fonctionnement du modèle multi-milieux

Le domaine d'étude représente une surface de la terre à l'échelle locale à l'échelle continentale. Ce domaine est découpé en mailles. Le modèle atmosphérique est tridimensionnel : les POPs peuvent être transportés horizontalement (selon la latitude et la longitude) d'une maille surfacique à l'autre et verticalement (on considère 5 couches verticales). Le modèle de sol est unidimensionnel : il y a uniquement transfert vertical de polluants. Les modèles de végétation et d'eau sont quant à eux 0D : on a une seule valeur de concentration dans chaque maille surfacique pour ces deux milieux. On a toutefois plusieurs types de végétation donc une valeur de concentration pour chacun de ces types.

Tous nos modèles sont codés en C++ et nous avons créé une interface nous permettant d'articuler les modèles les uns avec les autres. Ainsi, à chaque pas de temps, notre modèle multi-milieux calcule en premier lieu la concentration des POPs dans l'air dans chacune des mailles surfaciques via le modèle atmosphérique ; ces concentrations déterminent alors le dépôt vers le sol, la végétation et l'eau, ce qui permet dans un troisième temps de d'évaluer l'évolution de la concentration dans ces trois milieux et les réémissions vers l'atmosphère. Le modèle couplé a été codé de manière à respecter la loi de conservation de la masse : ce qu'un milieu perd (en dehors des pertes dues à la dégradation qui sont, elles, perdues pour le système) doit être égal à ce que les autres milieux reçoivent.

4.6.2 Résolution des équations de transport dans l'atmosphère et dans le sol

L'ensemble des processus en jeu (i.e. l'advection, la diffusion, la chimie, les dépôts) sont couplés et devraient en principe être résolus simultanément. Néanmoins, afin de pouvoir utiliser

des schémas numériques appropriés aux propriétés de chaque processus, et parce que les performances en temps de calcul d’une approche couplée peuvent être mauvaises, une méthode de séparation d’opérateurs est utilisée. Elle consiste à résoudre chaque processus l’un après l’autre. Cela permet également de pouvoir ajouter facilement de nouveaux processus sans avoir besoin de réécrire tout le schéma (Sportisse, 2008). Bien entendu, ce découplage implique une perte de précision dans le calcul et il faut essayer de minimiser cette erreur induite par le phénomène de séparation d’opérateurs.

En ce qui concerne l’atmosphère, on traite séparément la résolution des termes d’advection et de diffusion turbulente selon les trois dimensions de l’espace. L’advection, dominée par la composante horizontale, est résolue par un schéma explicite d’ordre un en temps et d’ordre trois en espace. Pour la diffusion, dominée par la composante verticale, on utilise un schéma de Rosenbrock d’ordre deux.

L’équation de transport unidimensionnel dans le sol n’est pas résolue de la même manière que sous ecolego : comme pour l’atmosphère on traite séparément et successivement les différents processus. Les schémas numériques pour l’advection et la diffusion sont les mêmes que ceux choisis pour la modélisation atmosphérique. Un test de comparaison a été effectué pour vérifier que les modèles donnaient des résultats similaires : nous avons réalisé une simulation sur une durée d’un an avec les données météorologiques de la ville de Brest sur l’année 2011. Comme on peut le constater sur les figures suivantes, les concentrations obtenues avec ou sans séparation des opérateurs sont très proches, que ce soit pour la concentration moyenne dans le sol (figure 4.6) ou pour la concentration de la première couche (figure 4.7). Les moyennes des erreurs relatives entre les deux modèles sur l’année de simulation sont résumé dans le tableau 4.1 ci-dessous. On constate que l’erreur relative est très faible, avec des valeurs inférieures à 5% pour tous les polluants. Le modèle développé sous ecolego donne des valeurs très légèrement supérieures (erreur relative négative) au modèle de sol de Polair3D-POP. Du fait de sa très faible mobilité dans les sols, le BaP est le polluant ayant la plus faible erreur relative.

TABLE 4.1 – Erreur relative moyenne sur l’année (en pourcentage) entre le modèle développé sous ecolego et le modèle de sol de Polair3D-POP.

	Concentration moyenne	Concentration de la première couche
Bap	0,04	-0,31
PCB-28	-2,5	-3,4
Lindane	-2,2	-3,4
HCB	-2,3	-4,4

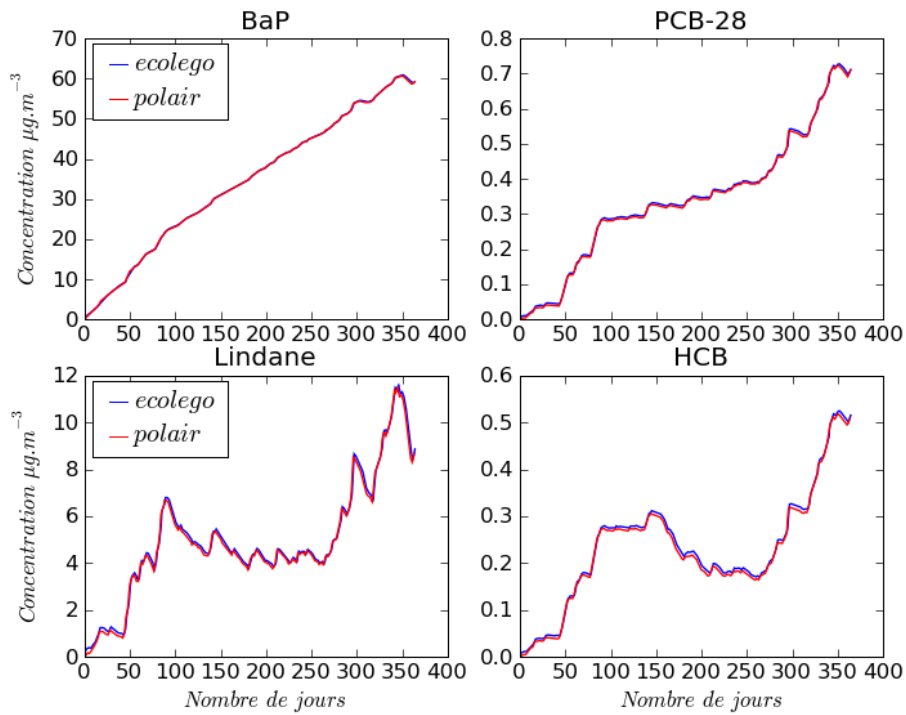


FIGURE 4.6 – Comparaison des concentrations moyennes dans le sol entre le modèle développé sous ecolego et le modèle de sol de Polair3D-POP.

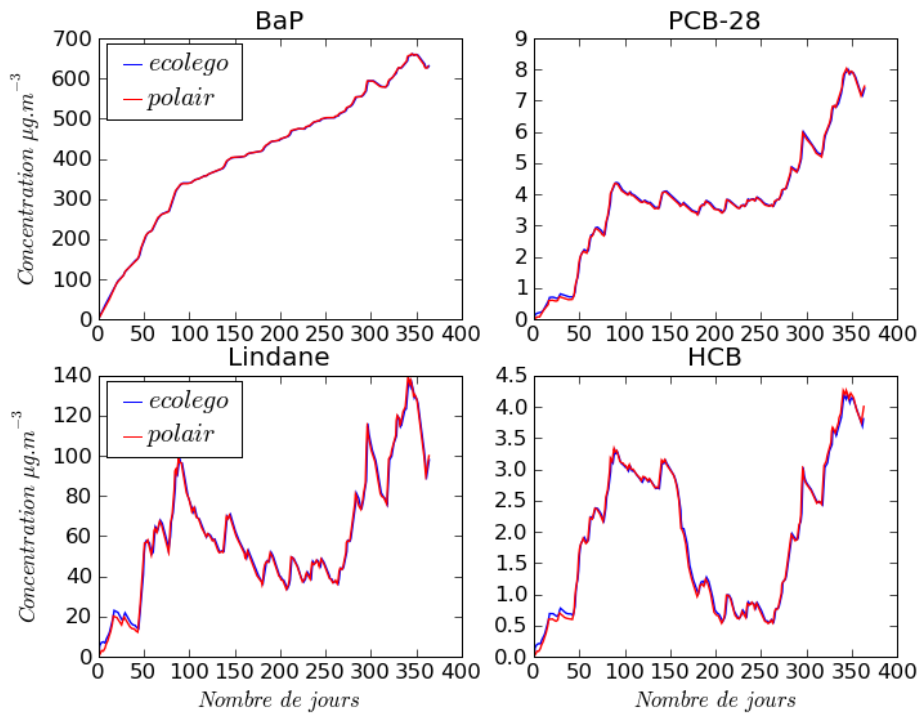


FIGURE 4.7 – Comparaison des concentrations à la surface du sol entre le modèle développé sous ecolego et le modèle de sol de Polair3D-POP.

4.6.3 Partition du sol entre le sol nu, la végétation et l'eau

La surface terrestre est divisée en compartiments : il peut y avoir plusieurs types de sol nu, plusieurs types de végétation et de l'eau, chaque maille étant partitionnée entre ces différents milieux.

On pourrait considérer différents sols nus, comme de l'argile, du sable et du limon par exemple. Néanmoins, on a vu au chapitre 3 que les propriétés du sol, telles que sa masse volumique, sa porosité ou son contenu en matière organique, pouvaient avoir un impact significatif sur la détermination de la concentration dans le sol et les réémissions à l'échelle européenne mais pas à l'échelle régionale. On a donc choisi un type de sol générique, ce choix permettant de respecter les deux hypothèses suivantes :

- (i) homogénéité à l'échelle régionale : la porosité et le contenu en matière organique sont constants au sein d'une même maille ;
- (ii) variabilité à l'échelle européenne : chaque maille a une valeur différente de porosité et de matière organique. La façon de choisir ces valeurs est décrite dans le chapitre 5.

La partition de la surface sur chaque maille s'écrit donc ainsi :

$$p_{soil} + \sum_{m=1}^{N_{veg}} p_{veg}(m) + p_{water} = 1 \quad (4.58)$$

où p_{soil} est le pourcentage de surface recouverte par le sol nu, $p_{veg}(m)$ le pourcentage de surface recouverte par la végétation m et p_{water} le pourcentage de surface recouverte par l'eau.

Nous avons considéré 4 types de végétation différents qui nous ont semblé représenter le mieux la canopée européenne étant donné les données à notre disposition. Nous avons donc choisi deux types de forêts à savoir, une forêt persistante et une forêt caduque qui se comporte comme la forêt persistante en été et comme le sol nu en hiver. Nous avons également choisi de représenter des prairies et des cultures agricoles.

On a fait le choix d'avoir un modèle de sol indépendant du modèle de végétation. Ainsi, quand on considère le modèle couplé, on ne calcule qu'une concentration de sol par maille. Autrement dit, on ne différencie pas le sol nu du sol sous la forêt et du sol sous les cultures. Lors du traitement des dépôts, il faut donc réaliser une moyenne des flux sur le sol nu et les différentes végétations pour connaître le flux total parvenant au sol.

4.6.4 Traitement du dépôt humide

Le calcul du dépôt humide F_{atm}^{wet} a été décrit dans la partie 4.5.1. Le milieu aquatique reçoit tout ce dépôt. En revanche, la canopée en intercepte seulement une partie et le sol recueille le reste. Le flux de dépôt humide sur la végétation m est égal à :

$$F_{veg(m)}^{wet} = F_{atm}^{wet} \times f_{veg}(m) \quad (4.59)$$

où $f_{veg}(m)$ la fraction du dépôt humide interceptée par la végétation m .

Le sol est constitué de la partie sol nu et du sol sous la végétation. Le sol nu va recevoir tout le flux humide venant de l'atmosphère tandis que le sol sous la végétation reçoit ce qui n'est pas intercepté par celle-ci. Le flux de dépôt humide reçu par le sol est donc égal à :

$$F_{soil}^{wet} = p_{bare\ soil} \times F_{atm}^{wet} + \sum_{m=1}^{N_{veg}} [p_{soil\ under\ veg}(m) \times (1 - f_{veg}(m)) \times F_{atm}^{wet}] \quad (4.60)$$

où $p_{bare\ soil}$ et $p_{soil\ under\ veg}(m)$ représentent respectivement la fraction de sol nu et de sol recouvert par la végétation m .

Ce flux peut aussi se réécrire comme le flux humide venant de l'atmosphère auquel on soustrait le dépôt intercepté par chaque végétation :

$$F_{soil}^{wet} = \left(1 - \sum_{m=1}^{N_{veg}} [p_{soil \text{ under } veg}(m) \times f_{veg}(m)]\right) \times F_{atm}^{wet}. \quad (4.61)$$

4.6.5 Traitement des échanges gazeux

Chaque maille surfacique étant partitionnée entre plusieurs types de surface, le flux gazeux depuis l'atmosphère vers la surface s'exprime comme la moyenne des flux gazeux entre l'atmosphère et chaque type de surface :

$$F_{atm}^{dry,gas} = p_{soil} \times F_{atm-soil}^{dry,gas} + \sum_{m=1}^{N_{veg}} p_{veg}(m) \times F_{atm-veg(m)}^{dry,gas} + p_{water} \times F_{atm-water}^{dry,gas}. \quad (4.62)$$

- Le flux gazeux entre l'atmosphère et l'eau s'exprime en principe comme suit :

$$F_{atm-water}^{dry,gas} = v_{water}^{dry,gas} \times (C_{water}^{dis} - C_{atm}^{gas}) \quad (4.63)$$

où C_{water}^{dis} est la concentration de POP dissoute dans l'eau. Cependant, en raison de l'insuffisance de connaissances sur les processus ayant lieu dans l'eau et l'évaporation potentielle de l'eau, notre modèle suppose que C_{water}^{dis} est négligeable devant C_{atm}^{gas} . Autrement dit, les échanges gazeux entre l'atmosphère et le sol se résument à un dépôt gazeux.

- Le flux gazeux au-dessus de la canopée $F_{atm-veg}^{dry,gas}$ dépend non seulement de la concentration "gazeuse" dans la végétation (i.e. la quantité de polluant dans la végétation pouvant interagir avec l'atmosphère) mais aussi de celle dans le sol. Comme expliqué sur la figure 4.8, il se divise en un flux vers le sol sous la végétation F_{soil}^{gas} et un flux vers la végétation F_{veg}^{gas} . Par conservation du flux, on a :

$$F_{atm-veg}^{dry,gas} = F_{soil}^{gas} + F_{veg}^{gas}. \quad (4.64)$$

Pour traiter plus simplement ces différents flux, on introduit artificiellement une concentration $C_{above \text{ land}}$ qui représente la concentration au-dessus de la canopée. Les flux de l'équation 4.64 s'expriment alors :

$$F_{atm-veg}^{dry,gas} = \frac{1}{R_a + R_b} \times (C_{above \text{ land}} - C_{atm}^{gas}), \quad (4.65)$$

$$F_{soil}^{gas} = \frac{1}{R_{soil}} \times (C_{soil}^{gas} - C_{above \text{ land}}) \quad (4.66)$$

et

$$F_{veg}^{gas} = \frac{1}{R_{veg}} \times (C_{veg}^{gas} - C_{above \text{ land}}) \quad (4.67)$$

où C_{veg}^{gas} , la concentration de polluant dans la végétation disponible pour échanger avec l'atmosphère s'exprime à partir du coefficient octanol-air :

$$C_{veg}^{gas} = C_{veg} \times m K_{OA}^n, \quad (4.68)$$

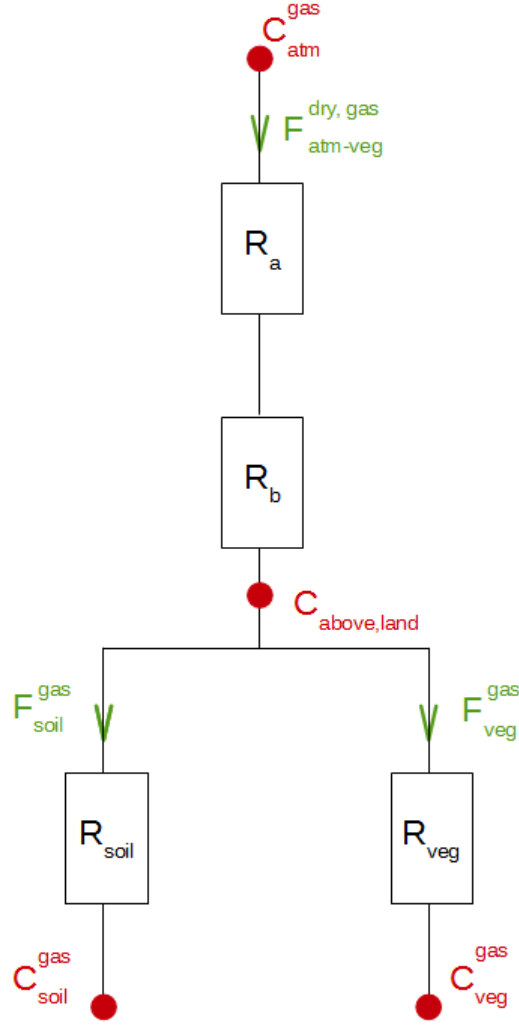


FIGURE 4.8 – Schéma des résistances pour le calcul du flux gazeux au niveau de la végétation.

m et n étant des coefficients expérimentaux spécifiques aux plantes donnés par Thomas et al. (1998) et Horstmann and Mclachlan (1998) et référencés en Annexe C. On résout alors le système à 4 équations (4.64, 4.65, 4.66 et 4.67) et 4 inconnues ($F_{atm-veg}^{dry,gas}$, F_{soil}^{gas} , F_{veg}^{gas} et $C_{above\ land}$) pour calculer les flux qui nous intéressent.

- Le flux gazeux entre le sol et l’atmosphère est la moyenne du flux entre le sol nu et l’atmosphère et de celui entre le sol sous la végétation et l’atmosphère.

$$F_{soil}^{dry,gas} = p_{bare\ soil} \times v_{gas} \times (C_{soil,gas} - C_{atm,gas}) + \sum_{m=1}^{N_{veg}} p_{soil\ under\ veg}(m) \times \frac{1}{R_{soil}} \times (C_{soil,gas} - C_{above\ land}). \quad (4.69)$$

4.6.6 Dépôt sec particulaire

La vitesse de dépôt, permettant de calculer le flux de dépôt sec particulaire global pour l’atmosphère, est calculée comme la moyenne des vitesses de dépôt des différentes surfaces :

$$v_{atm}^{dry,part} = p_{soil} \times v_{bare\ soil}^{dry,part} + \sum_{m=1}^{N_{veg}} p_{veg}(m) \times v_{veg}^{dry,part}(m) + p_{water} \times v_{water}^{dry,part} \quad (4.70)$$

En ce qui concerne le dépôt sec particulaire sur le sol, il faut distinguer, comme pour le dépôt humide, le sol nu et le sol sous la végétation. On détermine le dépôt sec total en considérant une vitesse de dépôt moyenne exprimée comme suit :

$$v_{soil}^{dry,part} = p_{bare\ soil} \times v_{bare\ soil}^{dry,part} + \sum_{m=1}^{N_{veg}} [p_{soil\ under\ veg}(m) \times (1 - f_{veg}(m)) \times v_{veg(m)}^{dry,part}]. \quad (4.71)$$

On remarque qu'en raison d'un manque de données sur la fraction de dépôt sec particulaire intercepté par la végétation, on a choisi de prendre la même valeur, $f_{veg}(m)$ que pour le dépôt humide.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les équations physiques régissant les transports dans les différents compartiments qui composent notre modèle multi-milieux, à savoir l'atmosphère, le sol, la végétation et l'eau. Les interactions entre ces modèles ont aussi été décrites. Enfin, une dernière partie a permis de donner un aperçu de la méthode d'implémentation du modèle. Le chapitre suivant est un cas d'étude permettant d'évaluer ce modèle. Les valeurs choisies pour les différents paramètres abordés dans ce chapitre y seront exposés ainsi que les résultats de simulations à l'échelle européenne.

Chapitre 5

Étude de cas

Sommaire

Introduction	126
5.1 Données d'entrée	126
5.1.1 Domaine d'étude	126
5.1.2 Types de Sol	127
5.1.3 Champs Météorologiques	128
5.1.4 Émissions	128
5.1.5 Conditions initiales	130
5.1.6 Conditions limites	131
5.1.7 Partition	132
5.2 Évaluation des concentrations atmosphériques du modèle	133
5.2.1 Benzo[a]Pyrène	133
5.2.2 Hexachlorobenzène	135
5.2.3 PCB-28	137
5.3 Dynamique des concentrations dans les différents milieux	138
5.3.1 Atmosphère	138
5.3.2 Sol	141
5.3.3 Végétation	143
5.4 Analyse des flux de dépôt et de réémissions	144
5.5 Étude de sensibilité	147
5.5.1 Sensibilité aux conditions initiales	147
5.5.2 Sensibilité aux conditions limites	150
5.5.3 Influence relative des différents processus	152
5.6 Analyse locale	155
5.7 Simulation longue durée	158
5.8 Dispersion à partir d'un sol contaminé	163
Conclusion	166

Introduction

5.1 Données d'entrée

5.1.1 Domaine d'étude

Nous avons sélectionné pour nos simulations un domaine d'étude couvrant l'Europe depuis l'Espagne jusqu'à la Turquie (voir figure 5.1). Ce choix est motivé par l'intérêt porté à la qualité de l'air sur le territoire français. De plus, une échelle continentale permet d'étudier le transport longue-distance des POPs. Enfin, la présence de quelques stations de mesure représentées sur la figure 5.1 permet de confronter les résultats de nos simulations à des observations. Le domaine a été découpé en mailles avec une résolution de 0.5° en latitude et en longitude. On obtient ainsi 105 mailles selon la longitude et 72 selon la latitude, soit un total de 7560 mailles pour couvrir l'ensemble du domaine. L'atmosphère est représentée par 5 couches d'altitude 50, 600, 1200, 2000 et 3000 m, la première couche de 50 m nous intéressant particulièrement car c'est dans celle-ci qu'ont lieu les échanges avec les différents types de surface. Le sol a été découpé en 20 couches de 1 cm comme suggéré par les travaux des chapitres 2 et 3. Les simulations ont été réalisées sur une durée d'un an, l'année 2010, avec une résolution temporelle de 15 minutes.

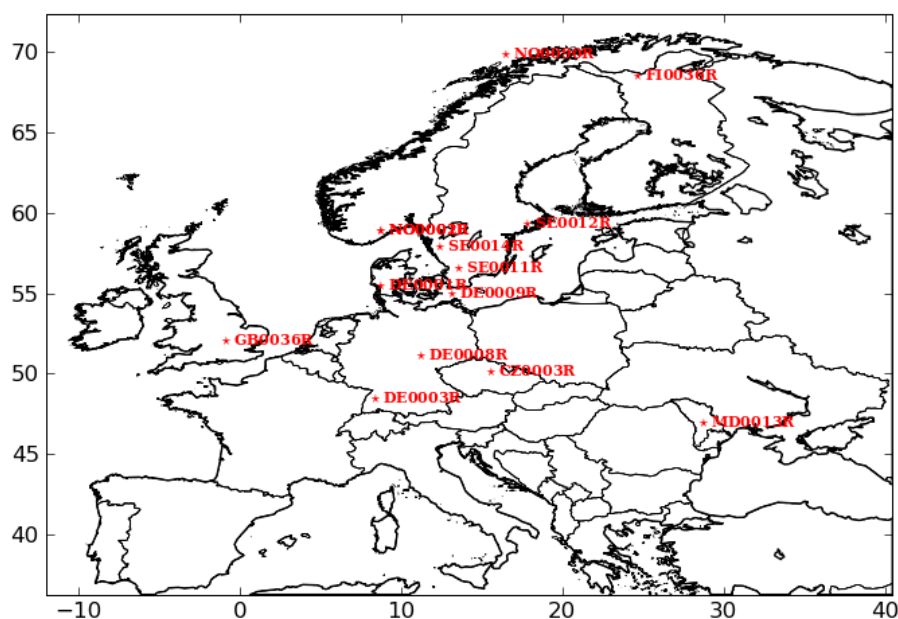


FIGURE 5.1 – Domaine choisi pour l'étude. L'ensemble des stations de mesure du réseau EMEP donnant des concentrations dans les phases aérosol et gazeuse pour les POPs considérés (BaP, HCB, PCB-28, lindane) sont représentées en rouge.

5.1.2 Types de Sol

Les données de l'agence américaine USGS (U.S. Geological Survey) ont été utilisées pour décrire le couvert du sol. Le sol est réparti en 24 catégories de couvert dont plusieurs types de forêt, de toundras, de terres cultivées et également un type urbain et des zones aquatiques. Par souci de simplicité de notre modèle et par manque de données concernant la modélisation de tous ces types de couvert, elles ont été agglomérées en 6 catégories, à savoir le sol nu, les surfaces aquatiques, les forêts caduques et persistantes, les prairies (et cultures céréalières) et les cultures. On peut voir sur la figure 5.2 que la grande partie de l'Europe est composée essentiellement de prairies et de terres cultivées. On retrouve en grande quantité (pourcentages d'occupation supérieurs à 70%) des cultures en Europe de l'Est (Biélorussie et ouest de la Russie) et en Espagne et des prairies en Turquie et en Norvège. Les forêts persistantes sont situées en Suède, en Finlande, dans les Alpes et dans le Sud-Ouest de la France. On retrouve des forêts caduques dans le centre de l'Europe, au Nord-Ouest de l'Espagne et au bord de la Mer Adriatique.

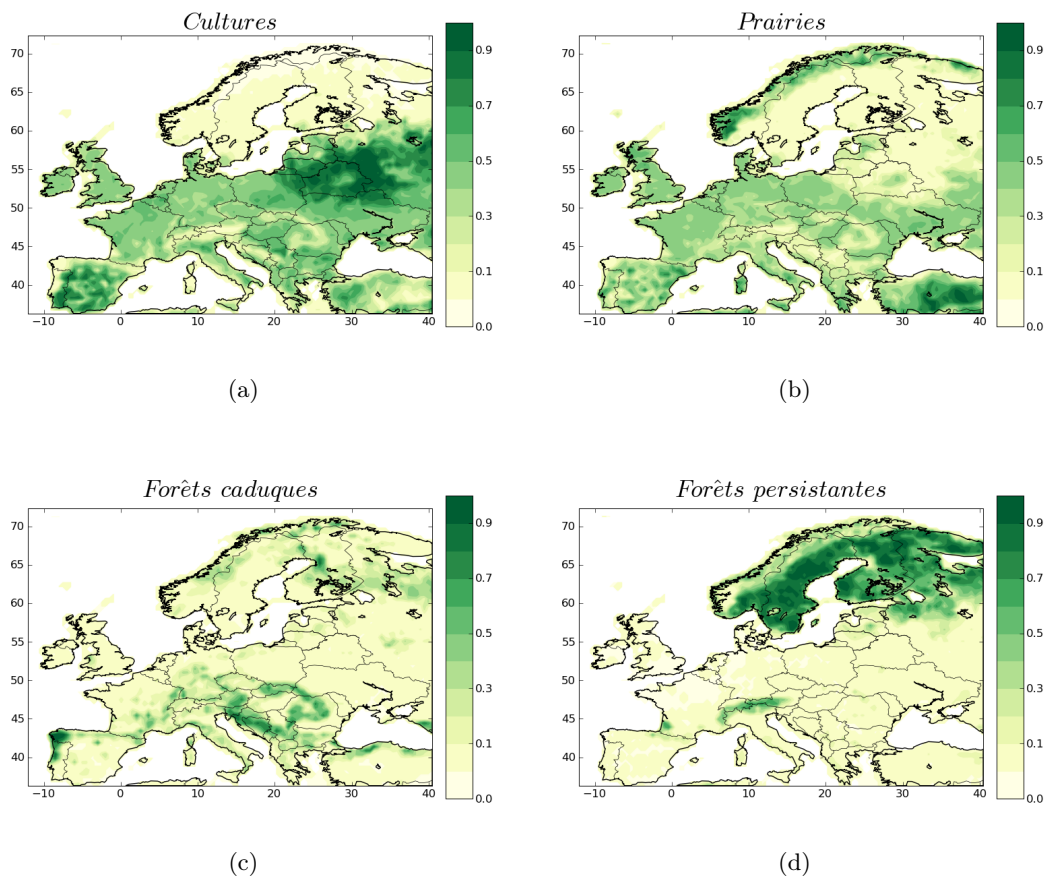


FIGURE 5.2 – Répartition des types de végétation sur l'Europe.

Les valeurs de contenu en carbone dans le sol ont été fournies par le centre de données de sol européen (Jones et al., 2005; Panagos et al., 2012, 2013). On constate sur la figure 5.3 que le contenu en matière organique augmente globalement avec la latitude, avec des valeurs inférieures à 1% en Turquie, en Espagne et en Grèce et des valeurs supérieures à 5% en Finlande. Les valeurs des paramètres dépendant du sol ou de la végétation, qui ont été décrits dans le chapitre précédent, sont données en Annexe C.

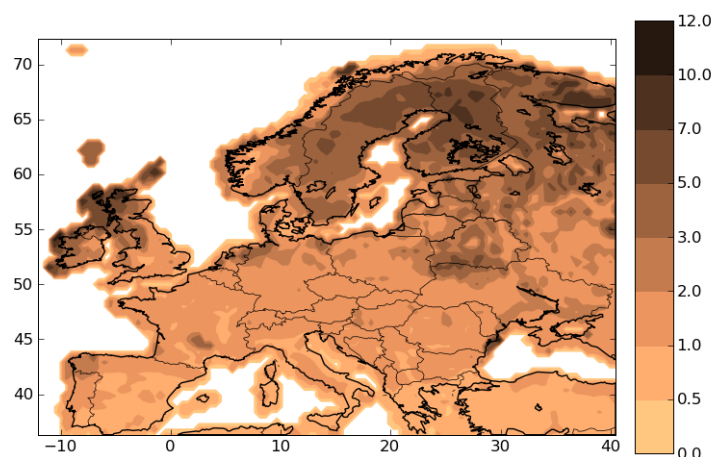


FIGURE 5.3 – Pourcentage de carbone organique dans le sol.

5.1.3 Champs Météorologiques

Les données météorologiques de l'année 2010 sont fournies par le Centre Européen de Prévision à Moyen Terme. Les champs météorologiques sont donnés avec une résolution spatiale de 0.225° en latitude et en longitude et sur 91 niveaux verticaux hybrides (hauteur relative-pression, dits " $\sigma - p$ "). La résolution temporelle est de 3 h. L'ensemble de ces données sont interpolées sur les grilles de calcul du modèle Polair3D-POP. Les principaux champs utilisés sont le vent (méridional et zonal, pour évaluer le transport des POPs par advection), la température de l'air et du sol, la pression de l'air, les précipitations (pour quantifier le dépôt humide) et le contenu en eau dans le sol.

5.1.4 Émissions

Provenance des données

Les données d'émissions du Centre d'Inventaire et de Projection des Emissions (CEIP) du Programme Européen de Surveillance et d'Évaluation (EMEP) ont été considérées pour le BaP et le HCB sur l'année 2010. Cependant, il existe une forte incertitude dans la détermination des émissions pour le HCB. Les données fournies par EMEP pour l'année 2010 et les années précédentes incluent pour la Russie les estimations du projet POPCycling Baltic (Pacyna et al., 1999), qui sont plutôt élevées (elles concernent l'année 1995). Les simulations réalisées par les chercheurs EMEP du MSC-E (Meteorological Synthesizing Centre - East) utilisent des données de TNO (Organisation Néerlandaise pour la Recherche Scientifique Appliquée) pour certains pays dont la Russie. Nous avons repris leurs données pour le HCB. Concernant le PCB-28, nous avons utilisé les résultats des travaux de Breivik et al. (2007) qui ont réalisé des inventaires d'émissions de différents PCBs et mis au point des scénarios visant à prédire l'évolution des émissions jusqu'en 2100. L'utilisation du lindane a été interdite en France en 1998. Les émissions ont été régulées dans toute l'Europe, entraînant une diminution importante depuis les années 1990. Bien qu'il soit encore utilisé dans certains pays d'Europe, nous avons décidé de ne pas considérer d'émission pour ce polluant. Cette hypothèse comporte ses limites mais ce choix doit être perçu comme un cas d'étude pour répondre à la question : quel est le comportement d'un POP dans les différents milieux en l'absence d'émissions ?

Distribution spatio-temporelle des émissions

La figure 5.4 représente la somme des émissions sur l'année 2010 pour le BaP, le HCB et le PCB-28.

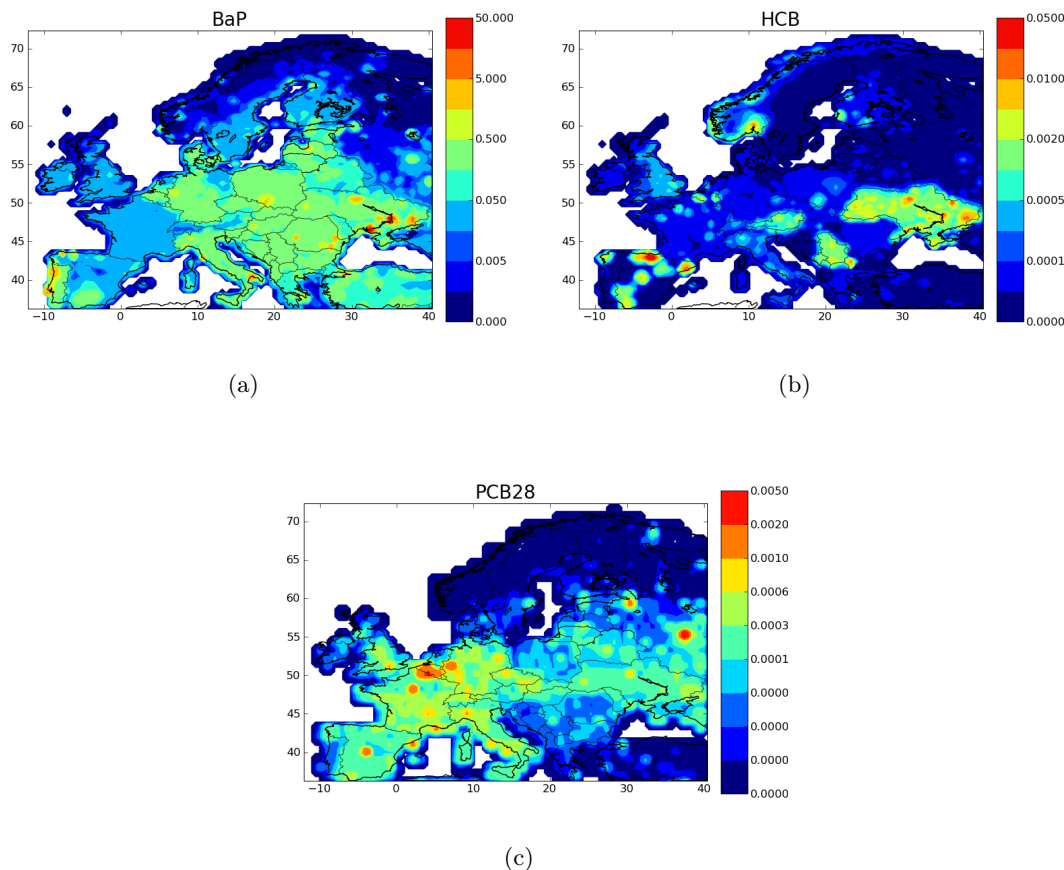


FIGURE 5.4 – Émissions totales sur l'année 2010 (en Tonnes/an).

On observe que le BaP (figure 5.4a) est peu émis en Europe de l'Ouest (excepté au Portugal et un peu en Espagne), en Scandinavie et en Russie. On observe de fortes sources d'émissions ponctuelles en Europe Centrale et en Europe de l'Est, avec notamment des pics très importants au Sud-Est de l'Ukraine. Le HCB est principalement émis en Ukraine (émissions élevées dans tout le pays), en Espagne (avec de très fortes émissions au Nord-Est), dans les Balkans et en Autriche. On constate également une source ponctuelle en Norvège (voir figure 5.4b). Les émissions de PCB-28 sont plus importantes en Europe de l'Ouest. On observe de fortes émissions au niveau des grandes villes européennes (Madrid, Barcelone, Marseille, Lyon, Paris, Londres, Milan, Berlin, Saint-Petersbourg, Moscou). La Belgique est aussi une forte émettrice de PCB-28. Les sources d'émissions de polluants peuvent être proches de la surface du sol ou être surélevées (par exemple des cheminées d'usines). Le BaP étant émis par combustion, nous avons suivi les recommandations de Queguiner (2008) en choisissant d'émettre 90% de BaP dans la première couche d'atmosphère (qui a une hauteur de 50 m) et 10 % dans la couche supérieure. Les émissions de PCBs étant principalement dues aux installations électriques, la totalité des émissions de PCB-28 a été affectée à la première couche de même que pour le HCB qui est émis par différents processus de production (mais pas par combustion).

Enfin, les émissions de POPs ne sont pas nécessairement constantes dans le temps. Elles peuvent varier selon l'heure de la journée et selon les saisons. Le BaP étant principalement produit suite

à une mauvaise combustion, il a tendance à être davantage émis en hiver. Ainsi, une variation mensuelle a été considérée pour le BaP comme explicité sur la figure 5.5 ci-dessous. Pour le PCB-28 et le HCB, en raison d'un manque d'informations permettant de distribuer les émissions dans l'année, celles-ci ont été distribuées uniformément.

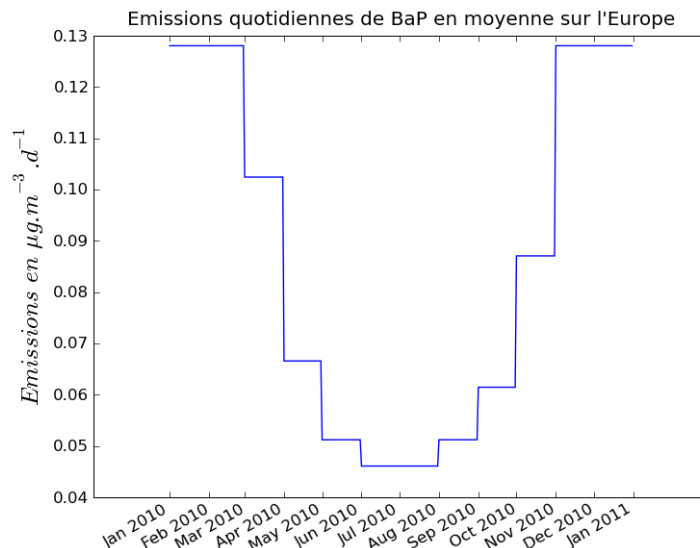


FIGURE 5.5 – Évolution temporelle des émissions de BaP au cours de l'année.

Incertitudes liées aux émissions

Il existe une grande incertitude sur les données d'émissions anthropiques. Cette incertitude varie selon les pays. Ainsi, pour le BaP, les incertitudes sont estimées à 900% (Illerup et al., 2005) au Danemark contre 87% en France selon le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Étude de la Pollution Atmosphérique). Selon Pacyna et al. (1999), les incertitudes varient d'un facteur 2 à 5. Breivik et al. (2002) estiment que l'incertitude liée aux données d'émissions est de l'ordre de grandeur des estimations. De plus, la distribution des émissions entre les différents congénères (HAPs ou PCBs) ajoute de l'incertitude. Quant aux incertitudes sur les émissions de HCB, elles sont du même ordre de grandeur que pour le BaP et varient également entre les pays (voir Shatalov et al. (2012)).

5.1.5 Conditions initiales

Pour réaliser une simulation multi-milieux, il est nécessaire de partir d'un état initial dans les différents milieux. Le choix de conditions initiales non réalistes dans un milieu peut potentiellement engendrer des grandes différences de comportement du polluant. Cette sensibilité aux conditions initiales est discutée dans la partie 5.5.1.

Pour le BaP et le HCB, les concentrations moyennes dans l'air, le sol et la végétation calculées par le modèle MSCE-POP pour l'année 2012 ont été utilisées. Les niveaux de concentration en Europe ont certes évolué entre 2010 et 2012 mais les conditions initiales atmosphériques sont vite "oubliées" par le modèle (voir partie 5.5.1). La dynamique dans le sol est beaucoup plus lente mais l'application de données spatialisées de l'année 2012 paraît davantage pertinente que l'utilisation de données moyennes sur toute l'Europe pour l'année 2010. Le couvert végétal a été initialisé de manière homogène sur les 4 types de végétation.

De telles données n'étant pas disponibles pour le PCB-28 et le lindane, un choix de valeurs moyennes sur toute l'Europe a été réalisé. Pour l'atmosphère ce choix a été réalisé en compilant les données d'observation du réseau EMEP sur l'année 2010. Des concentrations moyennes de

2,75 pg.m⁻³ pour le PCB28 et de 6,9 pg.m⁻³ pour le lindane ont ainsi été calculées. Les valeurs de concentrations initiales dans le sol ont été sélectionnées d'après les résultats des simulations du modèle de sol réalisées au chapitre 3. La végétation est supposée vierge de toute contamination au début de la simulation pour ces deux POPs.

Comme cela a été discuté dans le chapitre 2, les POPs ne sont pas distribués de manière homogène dans le sol. Sous des conditions d'état d'équilibre, l'équation de convection-dispersion décrite par McKone and Bennett (2003) se simplifie et la concentration dans le sol décroît de façon exponentielle dans le sol comme suggéré par l'équation 5.1 ci-dessous :

$$c(z) = c(0) \times \exp\left(\frac{-z}{d_p}\right) \quad (5.1)$$

où c est la concentration dans le sol, z la profondeur et d_p la profondeur de pénétration du polluant dans le sol.

Bien qu'on ne soit a priori pas dans un état d'équilibre, cette paramétrisation semble plus réaliste qu'une distribution homogène sur les 20cm de sol et elle a donc été retenue, en utilisant pour valeur de d_p la profondeur d'enfouissement calculée au chapitre 2. Une comparaison avec un choix de sol uniformément réparti est réalisée dans la partie 5.5.1.

Enfin, les surfaces aquatiques se limitant dans le modèle à être des réceptacles pour les POPs, une concentration initiale n'est pas pertinente dans notre configuration actuelle.

5.1.6 Conditions limites

Les conditions limites permettent de quantifier les apports qui ont lieu aux bords du domaine. En ce qui concerne le sol, elles sont traitées de la même façon que dans les chapitres 2 et 3. Pour l'atmosphère, des conditions limites nulles sur la partie supérieure du domaine sont considérées, supposant ainsi que le flux entrant dans le domaine à partir d'altitudes supérieures à 3000 m est négligeable. Des POPs sont néanmoins présents à plus haute altitude et il faudrait prendre en compte des couches supplémentaires pour traiter le transport de POPs à l'échelle globale mais cette hypothèse semble valable pour l'étude de la dispersion de POPs à l'échelle Européenne. Il faut déterminer de façon plus soignée les conditions limites concernant les bords nord, ouest, sud et est. En effet, des POPs sont émis depuis d'autres régions de la planète et, du fait de leur transport longue-distance, peuvent entrer dans notre domaine. Le traitement de ces conditions limites n'est pas aisé. Plusieurs choix sont possibles : l'utilisation de données issues de stations de mesure, le calcul préliminaire d'une simulation à plus grande échelle permettant de déterminer des conditions limites, l'utilisation de valeurs moyennes issues de la littérature. En raison du nombre limité de stations de mesure du réseau EMEP et de leur localisation (la plupart sont au Nord, très peu à l'Est et au Sud), nous avons choisi la troisième option dans le cas du BaP et du HCB : pour la plupart des simulations, des valeurs ont été choisies en s'inspirant des résultats au bord des simulations du modèle MSCE-POP (domaine plus large que le nôtre). Les conditions limites pour le PCB-28 ont été déterminées en agglomérant données mesurées et résultats d'un certain nombre de simulations tests. Les valeurs utilisées sont résumées dans le tableau 5.1. Cependant, plusieurs autres options ont été testées et l'influence des conditions limites est discutée dans la partie 5.5.2.

TABLE 5.1 – Valeurs des conditions limites (en pg.m⁻³).

POP	Nord	Est	Sud	Ouest
BaP	50	50	50	50
HCB	15	20	15	15
PCB-28	20	20	20	20
Lindane	20	20	20	20

5.1.7 Partition

Nous avons choisi la méthode de Junge and Suffet (1977) pour calculer la partition atmosphérique, ϕ , entre la phase aérosol et la phase gazeuse. La figure 5.6 montre les partitions moyennes (moyenne temporelle pour les figures (a) et (c) et spatiale pour les figures (b) et (d)) pour le BaP et le HCB. Ce choix s'est effectué pour s'inscrire dans la continuité du travail de Queguiner (2008). On constate que le BaP est majoritairement présent sous forme particulaire ($\phi > 80\%$ avec une moyenne de 94%) alors que le HCB est présent presque exclusivement en phase gazeuse ($\phi < 1\%$ avec une moyenne de 0.2%). Le PCB-28 et le gHCH sont également très présents sous forme gazeuse du fait de leur pression de vapeur saturante élevée (voir Annexe A). On illustre sur les cartes et les courbes la dépendance de la partition à la température : elle est plus élevée en hiver qu'en été et elle est plus élevée au Nord de l'Europe et dans les montagnes.

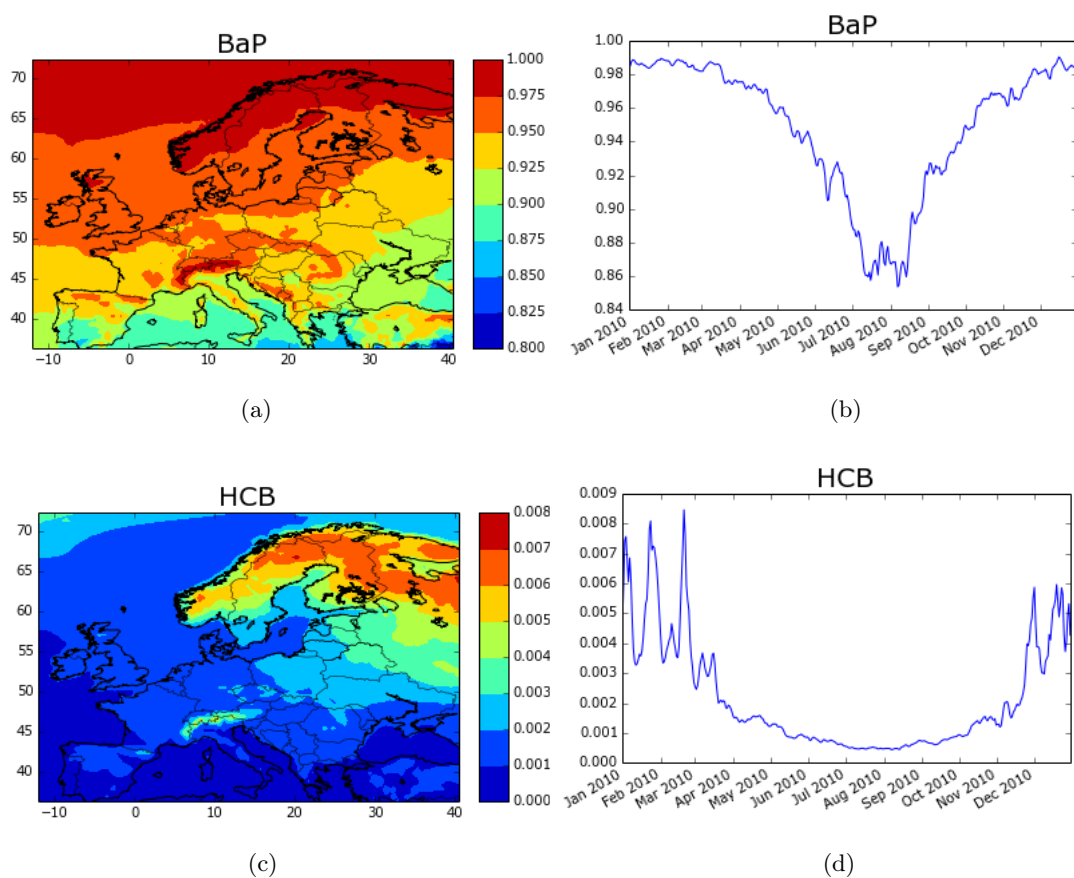


FIGURE 5.6 – Partition atmosphérique entre la phase aérosol et la phase gazeuse, obtenue avec la méthode de Junge, pour le BaP (en haut) et le HCB (en bas). Les figures de gauche (a et c) montrent la distribution spatiale annuelle et les figures de droite (b et d) l'évolution temporelle de la partition moyenne sur l'Europe.

5.2 Évaluation des concentrations atmosphériques du modèle

Afin d'évaluer le modèle Polair3D-POP, une comparaison entre les résultats de simulations et les concentrations observées dans les stations de mesure du réseau EMEP a été effectuée. Sur la figure 5.1 sont situées les 13 stations EMEP donnant des concentrations totales (aérosol + gaz) dans l'air. On en trouve deux au Nord du domaine, une en Norvège (NO0090R), l'autre en Finlande (FI0036R). On trouve quatre autres stations dans le Sud de la Scandinavie, une en Grande-Bretagne, 4 en Allemagne, une en République Tchèque et une en Moldavie. Le nombre de stations est bien entendu trop faible pour valider le modèle, mais celles-ci permettent de savoir si le modèle représente de façon satisfaisante les ordres de grandeur et la variation saisonnière des observations. En raison des faibles concentrations des POPs, les prélèvements sont réalisés avec des échantillonneurs à grand volume (HVS) pouvant traiter de 300 à 1300 m³/jour selon les instruments (Aas and Breivik, 2012). Les échantillons sont prélevés à diverses fréquences selon les stations de mesure, allant de la journée au mois. La taille des échantillons et la fréquence de collecte engendre des risques de biais entre les concentrations mesurées et la concentration réelle dans l'atmosphère (WMO, 2000). Les échantillons sont ensuite analysés en laboratoire en utilisant des méthodes de chromatographie gazeuse avec spectrométrie de masse (GP-MS) ou de chromatographie liquide haute performance (HPLC). Les seuils de détection varient également selon les instruments. Ils se situent entre 0.03 (Suède) et 1 pg.m⁻³ (République Tchèque) pour le lindane, le PCB-28 et le HCB, et entre 1 et 5 pg.m⁻³ pour le BaP.

Pour visualiser l'influence de notre couplage entre le modèle d'atmosphère et le modèle de sol multi-couches développé au chapitre 2, deux configurations additionnelles ont été exploitées. Dans la première on considère uniquement le modèle atmosphérique, sans couplage, et dans la deuxième on ne prend qu'une seule couche dans le sol. Cette configuration est équivalente à celle développée et mise en oeuvre dans Queguiner (2008). Par souci de clarté pour la suite, on notera *ATM-SEULE* le modèle avec l'atmosphère seule, *ATM-SOL1* le modèle couplé avec une seule couche de sol et *ATM-SOL20* le modèle couplé avec 20 couches de sol. Pour donner un ordre de grandeur du temps de calcul de chacun des modèles, les simulations lancées sur un processeur Xeon W3670 (hexacoeur, 3.20GHz) durent environ 3h pour *ATM-SEULE*, 8h30 pour *ATM-SOL1* et 9h pour *ATM-SOL20*. Le modèle couplé multiplie donc le temps de calcul par trois par rapport au modèle atmosphérique.

Nous ne présentons pas de résultats pour le lindane. La comparaison n'aurait en effet pas de sens car on a supposé des émissions anthropiques nulles pour cette substance, ce qui ne correspond pas à la réalité.

5.2.1 Benzo[a]Pyrène

Les concentrations mesurées ou simulées pour le BaP dans l'air dans les différentes stations de mesure sont présentées sur la figure 5.7. Les mesures sont en pointillés tandis qu'on a tracé les courbes de concentrations obtenues avec nos trois simulations : *ATM-SEULE* en rouge, *ATM-SOL1* en bleu ciel et *ATM-SOL20* en vert.

Le premier résultat remarquable est que les trois modèles donnent pratiquement les mêmes résultats, ce qui implique que le choix de considérer un modèle couplé ne change pas la détermination de la concentration dans l'air pour ce polluant.

La variation saisonnière imputable aux émissions, à savoir une concentration plus élevée en hiver qu'en été (voir figure 5.5), semble plutôt bien représentée. La corrélation entre le modèle et les observations est la plus élevée pour ce polluant (voir tableau 5.2). Cependant les pics ne sont pas tous reproduits, ou alors ils sont sous-estimés. Il est à noter que la variation temporelle est également due aux conditions météorologiques et aux conditions limites. Le fait d'avoir choisi des conditions limites constantes dans le temps ne permet pas de reproduire correctement cette

variation. Les ordres de grandeur sont plutôt bien représentés même si la concentration est sur-estimée dans certains cas (stations SE0011R et DE0003R) et sous-estimée dans d'autres (station NO0002R). Pour la station NO0090R, la plupart des valeurs observées sont sous le seuil de détection des instruments donc on ne peut pas comparer nos résultats aux observations. Les différences observées entre les simulations et les mesures peuvent également s'expliquer par l'incertitude dans les instruments de mesure et par la variabilité existant dans les méthodes d'échantillonnage et les techniques d'analyses.

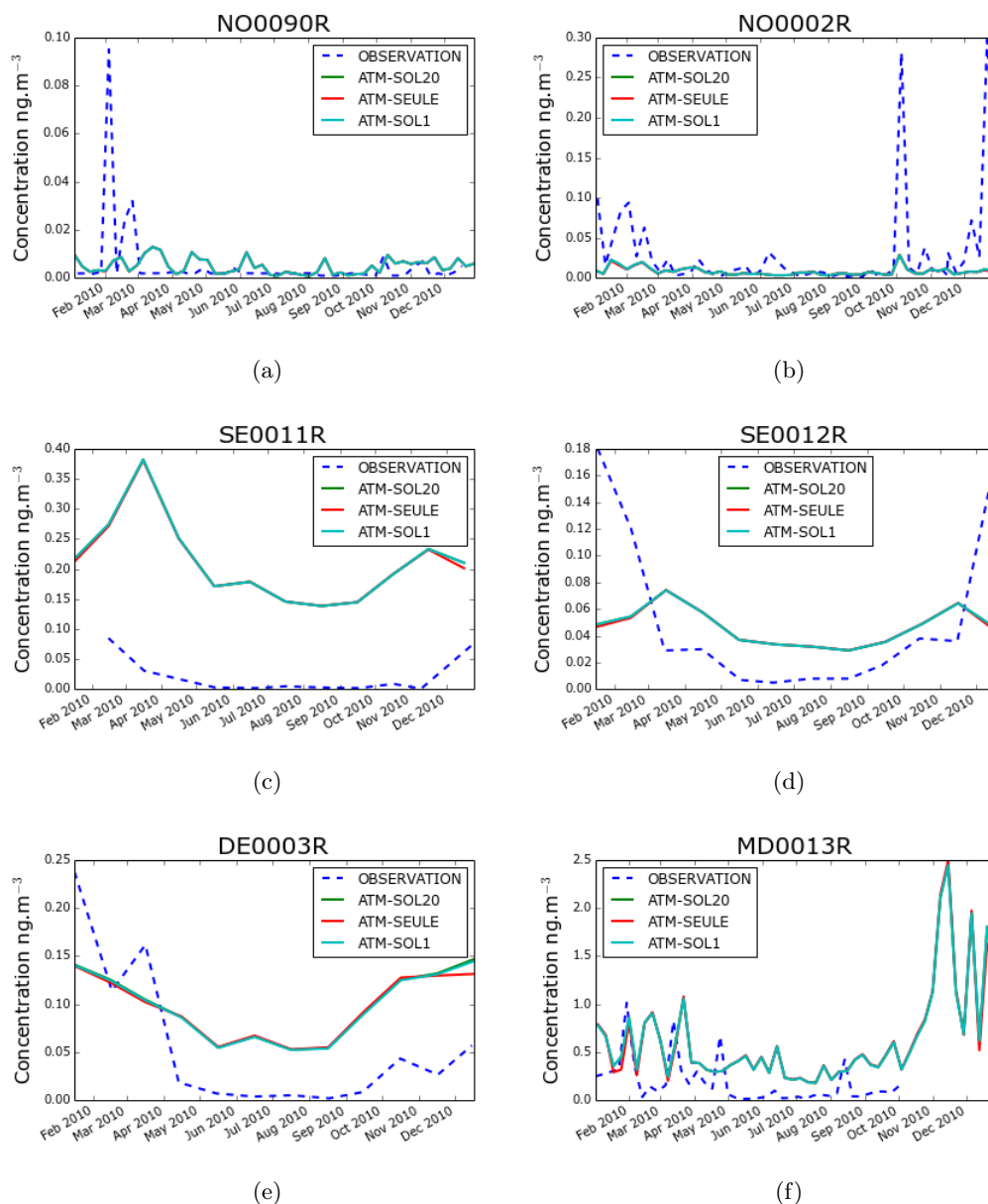


FIGURE 5.7 – Évolution de la concentration hebdomadaire (stations NO0090R, NO0002R et MD0013R) ou mensuelle (stations SE0011R, SE0012R et DE0003R) de BaP dans l'air au niveau de différentes stations de mesures (en ng.m^{-3}). Comparaison entre les mesures EMEP (pointillés bleus), le modèle atmosphérique non couplé (rouge), le modèle Polair3D-POP avec une seule couche de sol (cyan) et le modèle Polair3D-POP avec 20 couches de sol (vert).

TABLE 5.2 – Statistiques des comparaisons modèle/mesure.

		BaP	HCB	PCB-28
μ	observation	65,1	41,1	4,61
	modèle	95,7	9,18	1,26
biais		-31	31,9	3,35
σ / μ	observation	2,03	0,48	1,25
	modèle	1,77	0,77	0,497
corrélation		43	-6	13

La moyenne μ et le biais (en pg.m^{-3}) sont calculés à partir des stations de mesure disponibles, σ / μ représente la variabilité relative des observations (σ étant l'écart-type) et du modèle et les corrélations entre les observations et les mesures sont exprimées en %.

5.2.2 Hexachlorobenzène

La même comparaison est réalisée pour le HCB (figure 5.8). On observe tout d'abord une différence entre les modèles, contrairement au BaP. En été, on obtient en effet les concentrations les plus hautes avec la simulation *ATM-SOL20* et les concentrations de la simulation *ATM-SOL1* sont légèrement supérieures à celles obtenues avec le modèle atmosphérique seul *ATM-SEULE*. On peut ajouter que la différence entre les modèles semble de plus en plus forte quand la latitude diminue : en République Tchèque, la différence de concentration se manifeste tôt dans l'année (dès le mois d'Avril) et atteint son paroxysme en été (facteur 2 entre *ATM-SOL20* et *ATM-SOL1*, et 15 entre *ATM-SOL20* et *ATM-SEULE*) ; en Allemagne le facteur est de 1.8 entre *ATM-SOL20* et *ATM-SOL1* et de 4 entre *ATM-SOL20* et *ATM-SEULE* ; enfin dans la station la plus au Nord (NO0090R) les modèles donnent des résultats similaires. Les modèles donnent en revanche des résultats presque identiques en hiver pour toutes les stations. Ces résultats peuvent s'expliquer par les réémissions du sol vers l'atmosphère, qui sont dépendantes de la température. La différence de comportement entre le HCB et le BaP s'explique par le fait que le HCB est plus volatil et moins lié à la matière organique que le BaP, ce qui favorise les réémissions.

En ce qui concerne la comparaison aux mesures, notre modèle sous-estime les concentrations atmosphériques de HCB pour l'ensemble des stations (voir tableau 5.2). Ceci peut s'expliquer par les incertitudes concernant les émissions. Les phénomènes de dépôts sont également peut-être surestimés. De plus, la non prise en compte de la variation temporelle des conditions limites et des émissions limite la capacité du modèle à reproduire la variabilité temporelle, d'où la valeur de la corrélation moins élevée que celle du BaP.

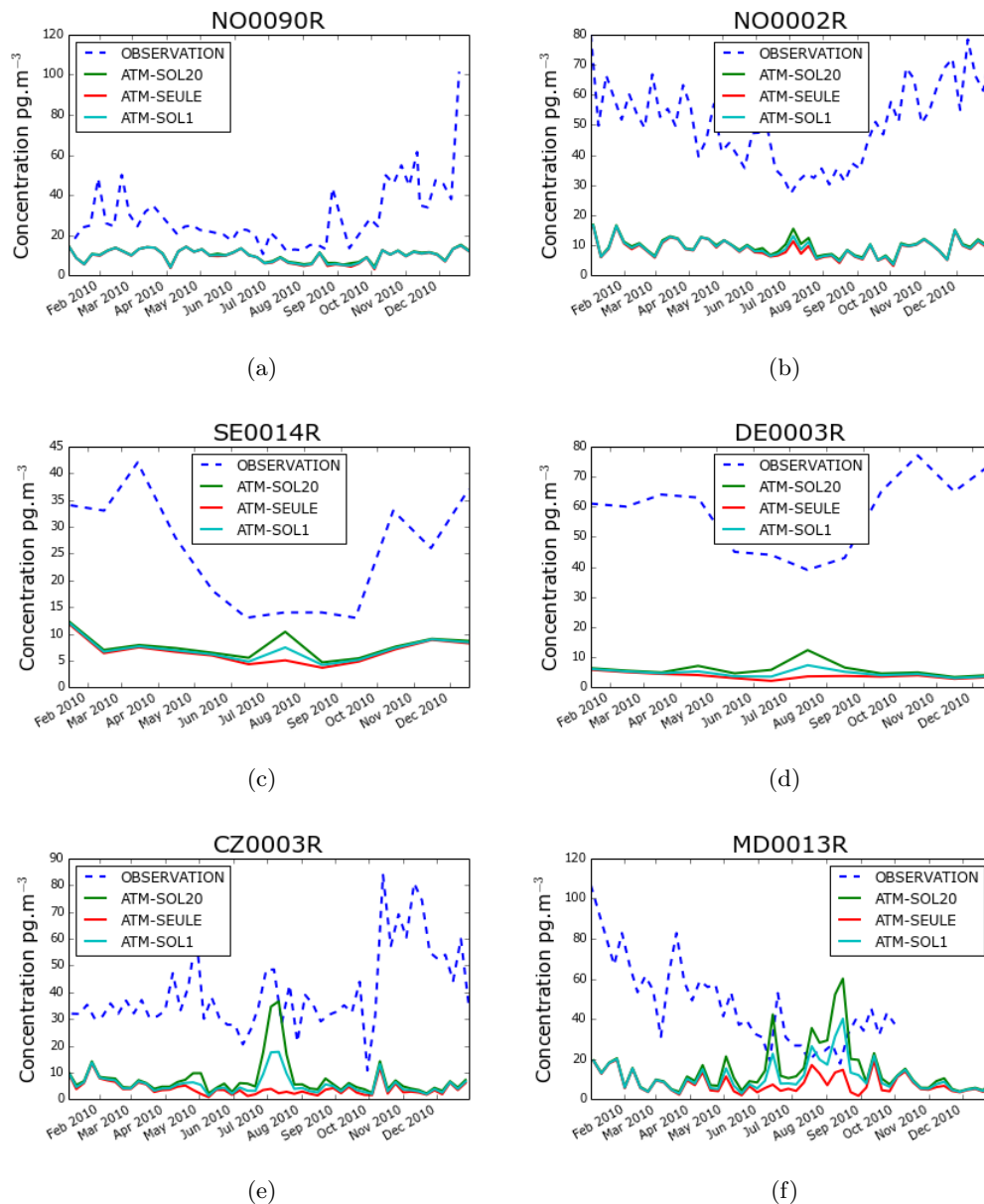


FIGURE 5.8 – Évolution de la concentration hebdomadaire (stations NO0090R, NO0002R, CZ0003R et MD0013R) ou mensuelle (stations SE0014R et DE0003R) de HCB dans l'air au niveau de différentes stations de mesures (pg.m^{-3}). Comparaison entre les mesures EMEP (pointillés bleus), le modèle atmosphérique non couplé (rouge), le modèle Polair3D-POP avec une seule couche de sol (cyan) et le modèle Polair3D-POP avec 20 couches de sol (vert).

5.2.3 PCB-28

Pour le PCB-28, on observe une légère différence entre les modèles bien qu'elle soit moindre que pour le HCB qui est plus volatil. Les concentrations calculées en Norvège sont dans le même ordre de grandeur que les mesures en Norvège, elles sont sous-estimées en Suède et en Allemagne. Les concentrations mesurées sont plus élevées pour les stations les plus au Sud (CZ0003R et MD0013R) mais cela n'est pas reproduit par le modèle. La variabilité spatiale et temporelle est beaucoup plus faible pour les simulations que pour les mesures (voir valeur d'écart-type dans le tableau 5.2) en raison de la non prise en compte de la variabilité temporelle des émissions et des conditions aux limites.

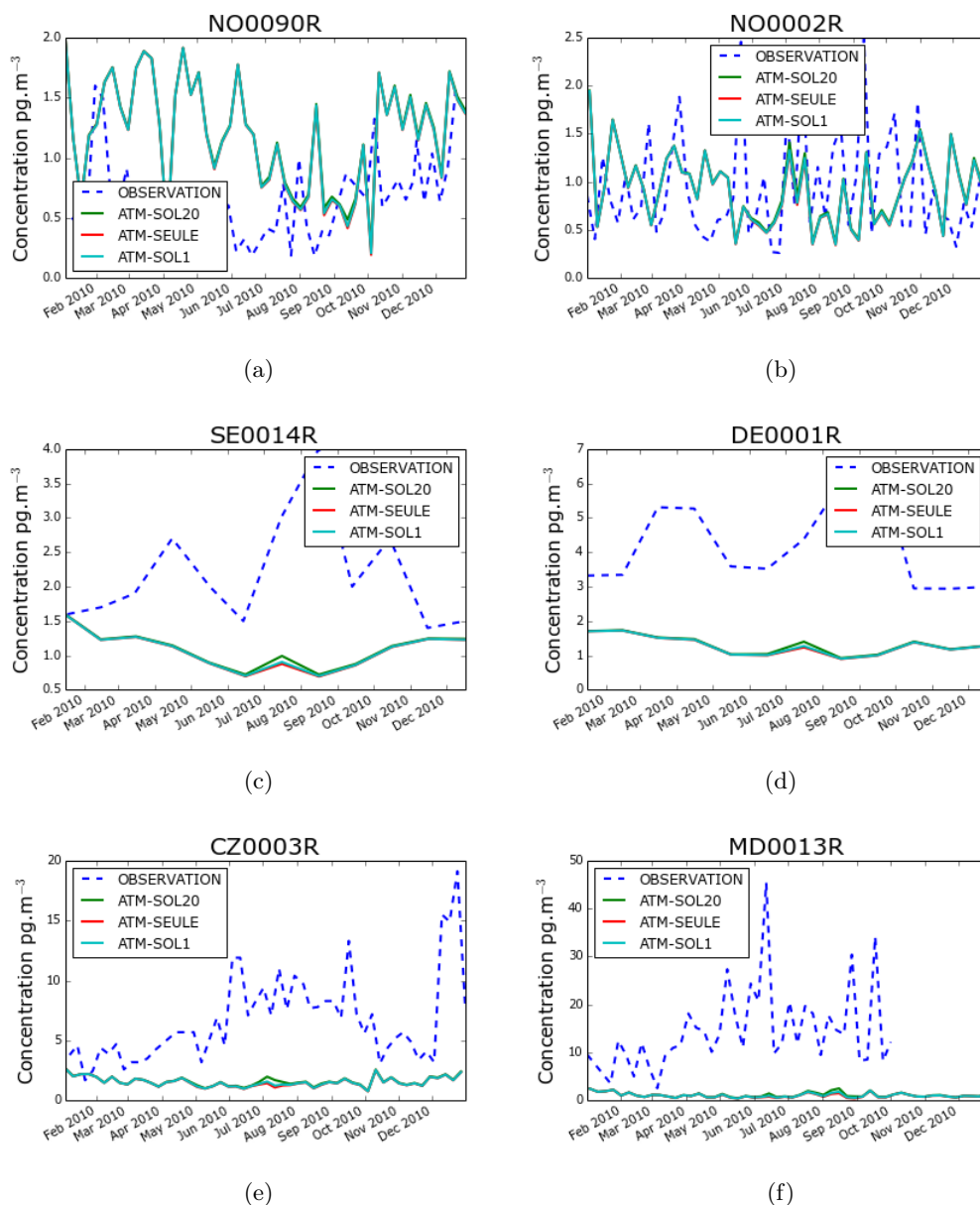


FIGURE 5.9 – Évolution de la concentration hebdomadaire (stations NO0090R, NO0002R, CZ0003R et MD0013R) ou mensuelle (stations SE0014R et DE0001R) de PCB-28 dans l'air au niveau de différentes stations de mesures (en pg.m^{-3}). Comparaison entre les mesures EMEP (pointillés bleus), le modèle atmosphérique non couplé (rouge), le modèle Polair3D-POP avec une seule couche de sol (cyan) et le modèle Polair3D-POP avec 20 couches de sol (vert).

Pour conclure sur cette partie d'évaluation du modèle, on peut dire que les concentrations atmosphériques simulées par nos modèles sont majoritairement dans le même ordre de grandeur que les mesures. Il apparaît néanmoins important de décrire de façon plus précise les émissions et les conditions limites, et notamment leur variation saisonnière, si on veut améliorer la corrélation simulations/mesures.

5.3 Dynamique des concentrations dans les différents milieux

5.3.1 Atmosphère

Évolution temporelle

Pour généraliser les différences remarquées entre les trois modèles, l'évolution temporelle de la concentration moyenne sur toute l'Europe est représentée pour les 4 POPs sur la figure 5.10. Pour le PCB-28 et le lindane, on constate une baisse de la concentration dans l'air pendant les 15 premiers jours, baisse qui semble importante comparée aux variations observées durant le reste de l'année. Ceci laisse supposer que les conditions initiales ont été surestimées. On remarque que pour ces polluants, ainsi que pour l'hexachlorobenzène, la concentration est plus élevée en été avec le modèle considérant 20 couches de sol. Pour le lindane, on peut même dire que la concentration est plus élevée en été qu'en hiver avec les deux modèles couplés, ce qui n'est pas le cas pour le modèle *ATM-SEULE*.

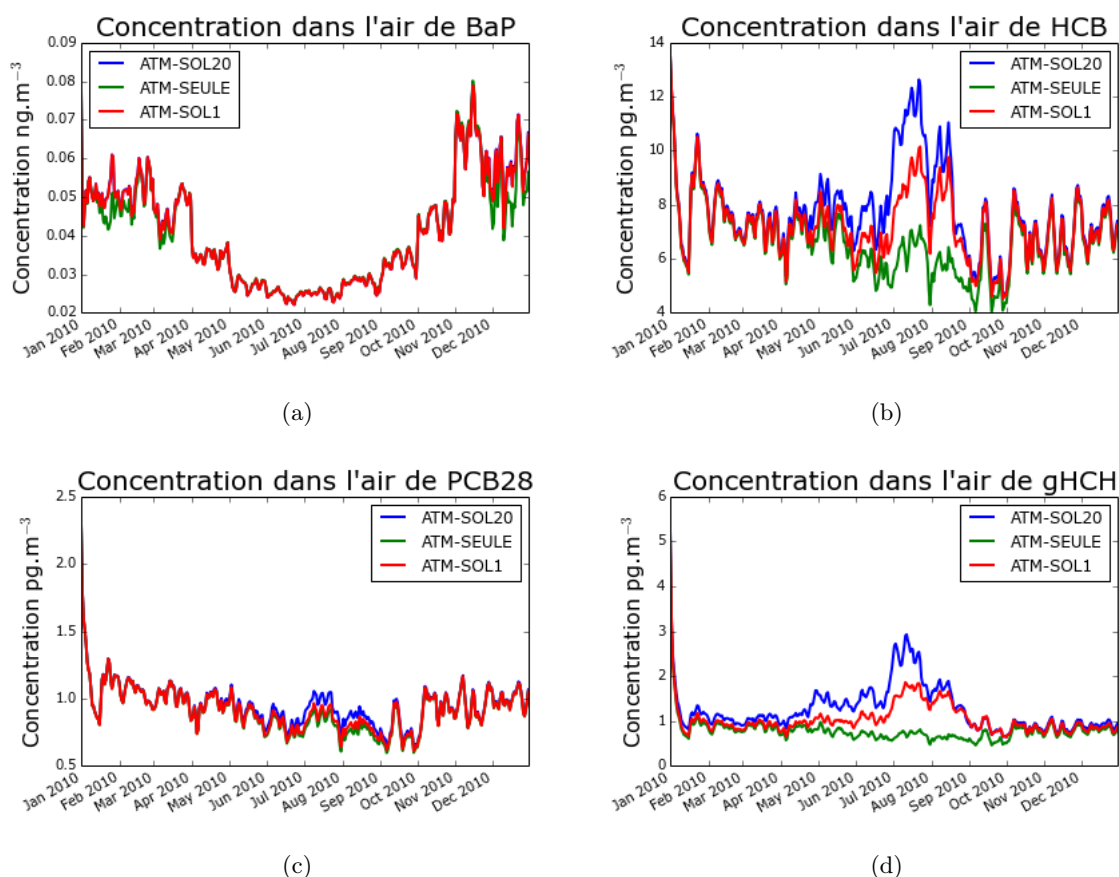


FIGURE 5.10 – Évolution temporelle de la concentration atmosphérique moyenne sur l'Europe (en ng.m^{-3} pour le BaP et en pg.m^{-3} pour le HCB, le PCB-28 et le lindane).

Cet écart ne peut s'expliquer que par le flux d'échange gazeux entre le sol et l'atmosphère,

flux représenté sur la figure 5.11. Le flux est négatif pour le BaP, indiquant un dépôt sec gazeux alors qu'il est positif pour les trois autres POPs, ce qui signifie qu'on est en période de réémissions. Le flux est plus important avec le modèle *ATM-SOL20* qu'avec le modèle *ATM-SOL1* car la couche de surface du sol est plus concentrée avec le modèle à 20 couches. On constate que la variation des réémissions annuelles sur l'Europe entre les deux modèles couplés est la plus importante pour le PCB-28 (augmentation de 228% contre 72% pour le Lindane et 85% pour le HCB) alors que la variation de la concentration atmosphérique est la plus importante pour le lindane (augmentation de 31% contre 12% pour le HCB et 4% seulement pour le PCB-28). Autrement dit, les réémissions varient plus pour le PCB-28 que pour le lindane mais cela engendre une variation plus faible de la concentration atmosphérique. Ceci peut s'expliquer par les autres sources pour l'atmosphère. En effet, le lindane n'a pas d'émissions anthropiques, ce qui donne plus d'importance aux variations des réémissions, contrairement au PCB-28 qui a un niveau non négligeable d'émissions anthropiques. Le BaP, polluant le moins volatil et le plus lié à la matière organique, est quant à lui très peu sensible aux réémissions et on peut en déduire que le modèle couplé avec un sol multi-couches n'est pas utile pour évaluer la concentration atmosphérique de polluants ayant les caractéristiques du BaP.

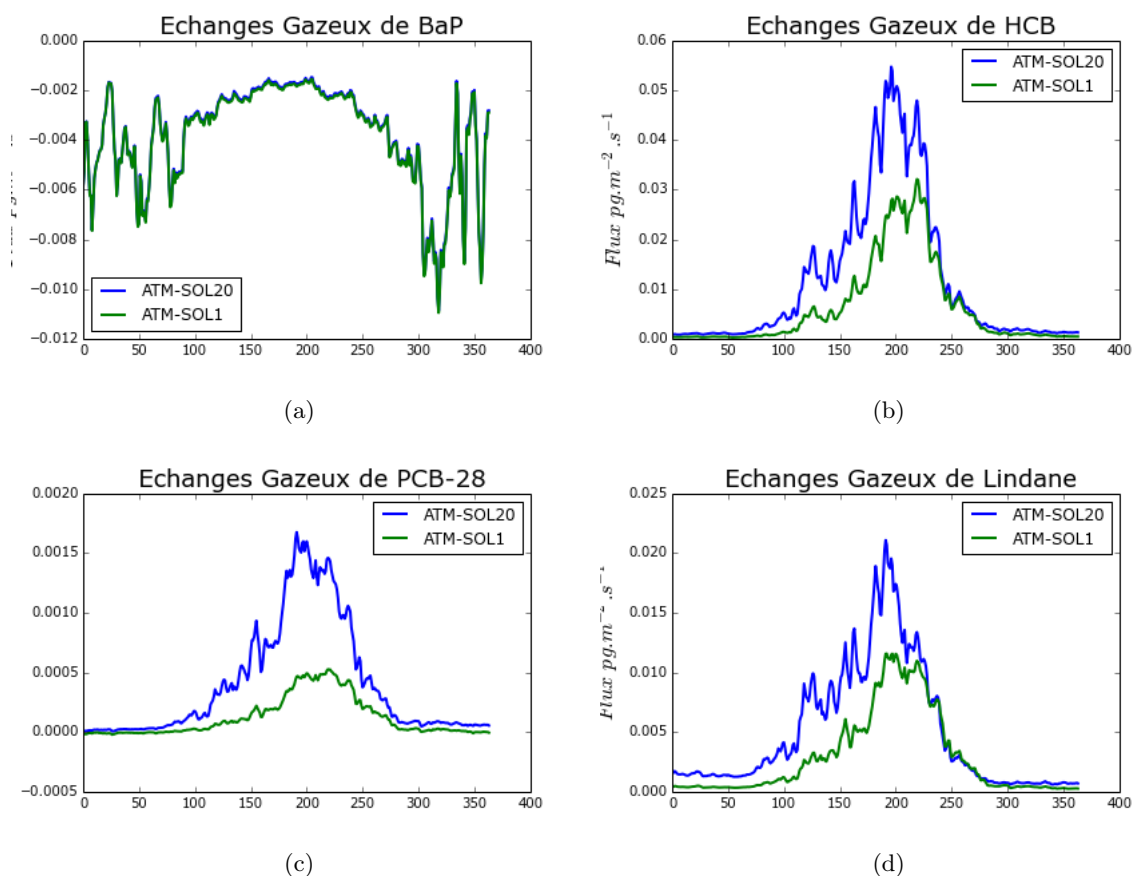


FIGURE 5.11 – Évolution temporelle des échanges gazeux moyens sur l'Europe (en $\text{pg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Distribution spatiale

La distribution spatiale de la concentration annuelle dans l'air est représentée sur la figure 5.12. Pour le BaP, on constate une corrélation entre les lieux d'émissions (voir figure 5.4) et les zones de concentration élevée (Portugal, Ukraine, Roumanie, Pologne, Sud de l'Italie). Les zones de faibles émissions (France, Royaume-Uni, Scandinavie) sont peu contaminées. On peut en déduire que le BaP semble avoir une capacité de transport longue-distance limitée, ce qui peut s'expliquer par son faible temps de demi-vie atmosphérique (voir Annexe B). Les lieux d'émissions présentent une forte concentration pour les autres polluants également. Mais on remarque d'autres phénomènes : pour le HCB, la forte zone d'émissions d'Ukraine s'est dispersée en Russie. Cette contamination russe provient également des conditions limites utilisées à l'Est du domaine. On observe aussi des zones relativement contaminées alors qu'il n'y a pas de sources d'émissions à proximité, comme la Turquie et la Grèce. Ces concentrations élevées proviennent probablement du sol. Ce phénomène est d'autant plus visible pour le lindane qui n'a pas de source d'émission : on constate que le Sud de l'Europe est bien plus concentré que le reste du continent. Ceci met en lumière les apports venant du sol, apports d'autant plus importants que la température est élevée et donc que les réémissions sont favorisées.

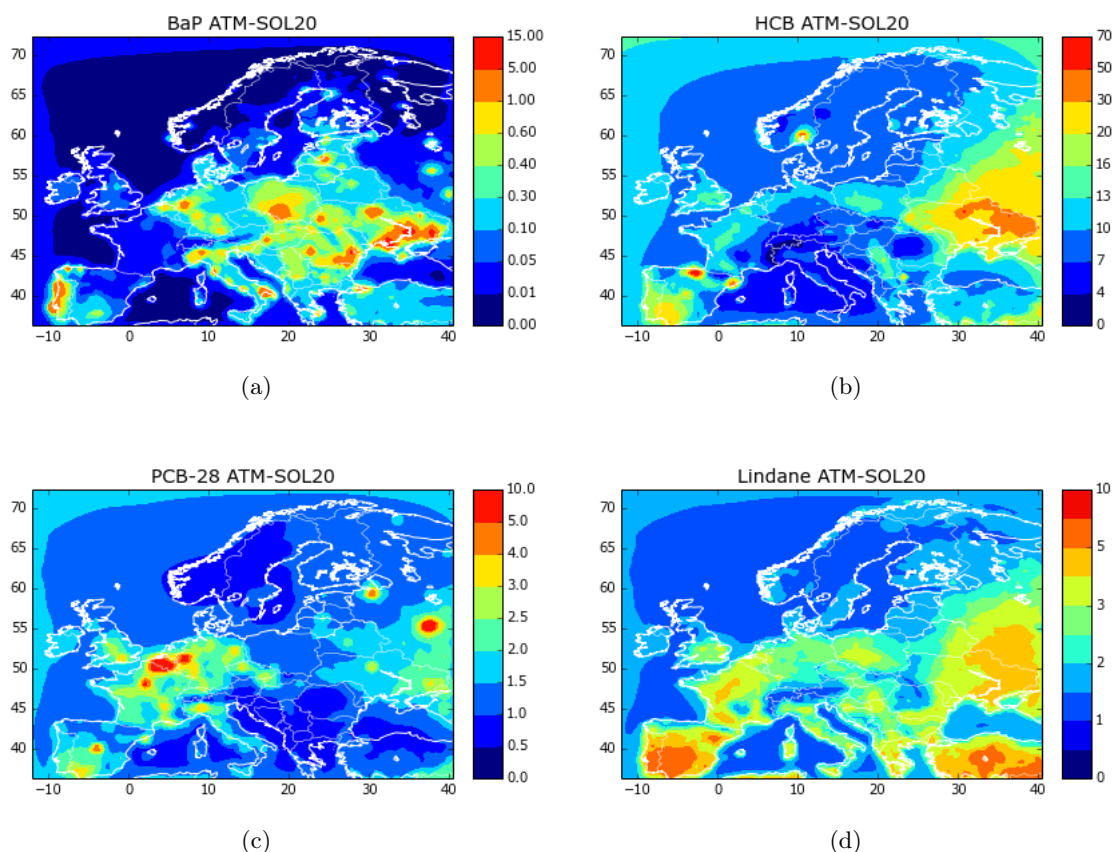


FIGURE 5.12 – Concentration atmosphérique annuelle sur l'Europe pour l'année 2010 (en ng.m^{-3} pour le BaP et en pg.m^{-3} pour les autres POPs).

5.3.2 Sol

Le sol ayant une dynamique beaucoup plus lente que l'atmosphère, on a préféré tracer une carte représentant la différence relative de concentration entre le dernier et le premier jour de la simulation plutôt que de représenter la concentration moyenne sur l'année. Ceci nous permet de savoir quelles zones ont globalement vu leur concentration dans le sol augmenter ou diminuer. Les figures 5.13 et 5.14 présentent ainsi cette différence respectivement pour la couche de surface du sol, qui est en interaction avec l'atmosphère, et pour la couche complète de sol.

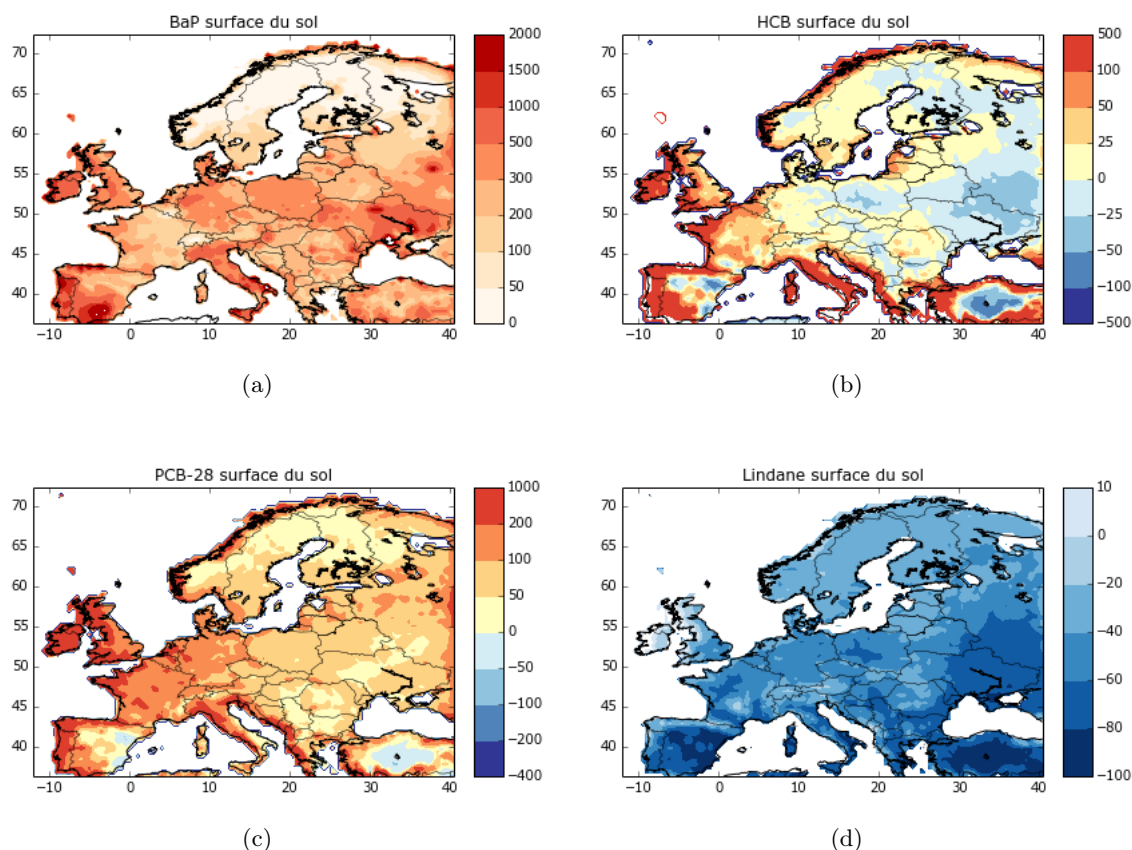


FIGURE 5.13 – Différence relative de concentration à la surface du sol entre le premier et le dernier jour de la simulation (en %).

La concentration de BaP augmente sur toute l'Europe à la surface du sol, indiquant que le dépôt est supérieur aux réémissions et aux pertes par dégradation. Cette augmentation est d'autant plus forte que les zones d'émissions sont proches (par exemple des régions portugaises, espagnoles, italiennes ou ukrainiennes ont vu leur concentration dans le sol multipliée par 20). La concentration a en revanche peu évolué en Scandinavie du fait de l'éloignement des lieux d'émissions. Le BaP migrant lentement dans les sols, la variation de la concentration moyenne dans le sol est moins forte. La concentration de PCB-28 dans le sol a augmenté presque partout, à l'exception de régions en Turquie et Espagne. La concentration de HCB a également diminué dans ces zones, mais aussi dans l'Est de l'Europe. Ces zones sont des zones de réémissions. La concentration de Lindane dans le sol a diminué sur toute l'Europe. Comme nous avons choisi de considérer des émissions anthropiques nulles pour ce polluant, les seules sources potentielles pour le sol viennent des conditions limites, qui sont donc contrebalancées par la dégradation dans le sol et les réémissions. La diminution de la concentration est plus forte au Sud de l'Europe en raison de la dégradation favorisée par les fortes températures (voir équation 3.3) de même que les

réémissions. Ceci explique aussi que les Alpes soient une région d'accumulation (voir carte 5.14d : diminution plus faible que les régions voisines, cartes 5.14c et 5.14d : augmentation plus forte de la concentration) : la température étant plus faible, les réémissions et la dégradation sont limitées.

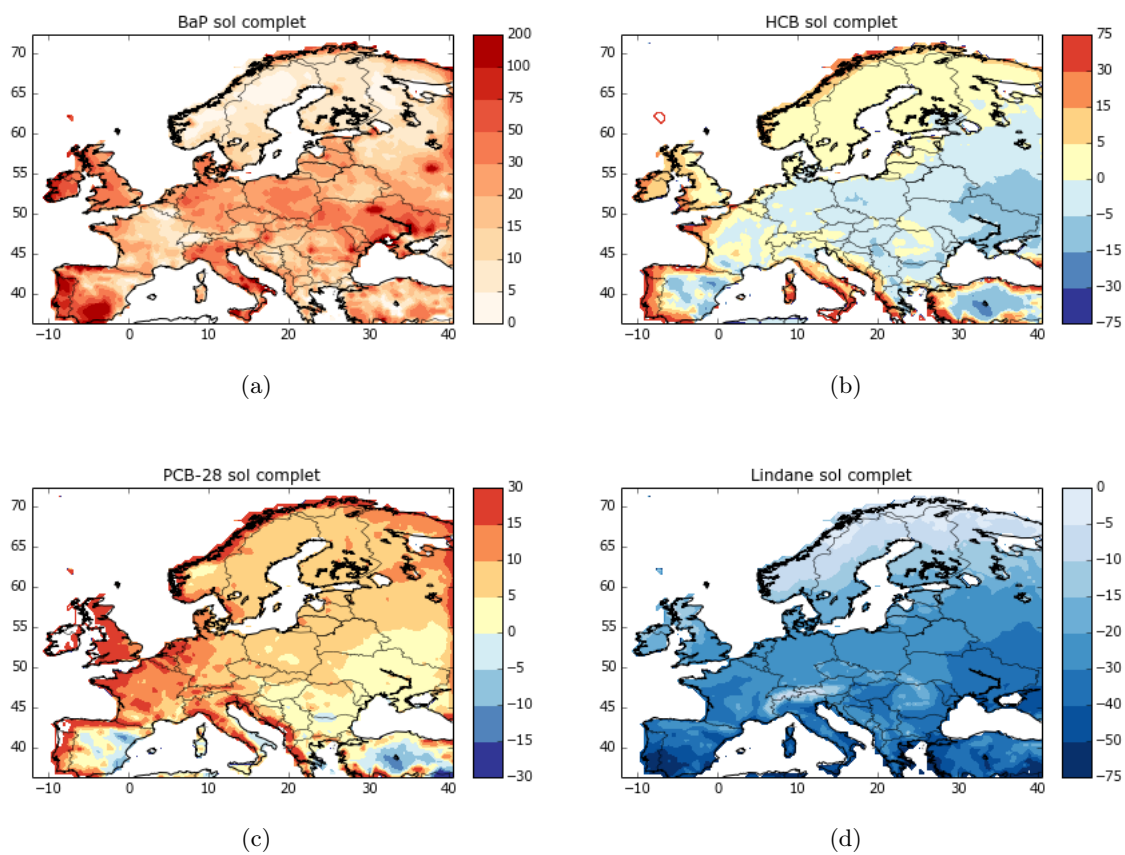


FIGURE 5.14 – Différence relative de concentration moyenne dans le sol entre le premier et le dernier jour de la simulation (en %).

5.3.3 Végétation

La figure 5.15 montre l'évolution temporelle moyenne sur l'Europe de la concentration dans les différents types de végétation. Comme la végétation est initialement exempte de toute contamination pour le PCB-28 et le lindane, la concentration dans ce milieu augmente au début de la simulation. Pour le BaP, on retrouve la variation saisonnière dans la variation de la concentration : après une première phase de charge (due à une concentration initiale peut-être sous-estimée et aux émissions importantes de BaP) la concentration diminue (ou reste constante pour la forêt persistante) puis augmente à nouveau en septembre quand les émissions augmentent à nouveau.

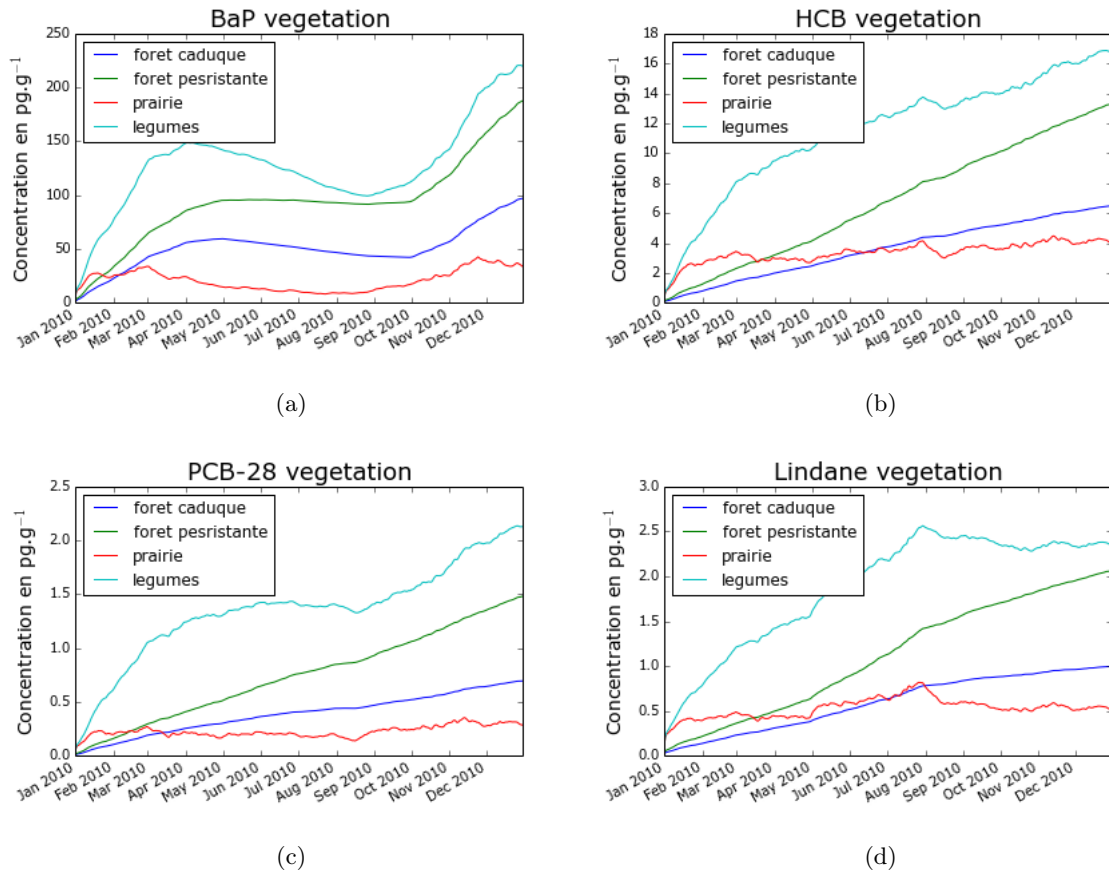


FIGURE 5.15 – Concentration dans la végétation (en pg.g^{-1}).

5.4 Analyse des flux de dépôt et de réémissions

On a vu que les transferts entre les milieux peuvent modifier la concentration des POPs au sein de ceux-ci, avec les dépôts qui appauvrissent l'atmosphère et enrichissent la surface, et les réémissions qui ont une influence sur la concentration atmosphérique pour le HCB et le lindane notamment. Il existe différents flux entre l'air et la surface : le dépôt sec particulaire, les dépôts humides gazeux et particulaire et les échanges gazeux. Pour déterminer l'influence relative des différents flux, ceux-ci sont tracés à l'échelle européenne sur la figure 5.16. Pour le BaP, on a tracé l'opposé des échanges gazeux (en pointillés) et non les échanges gazeux car l'échelle est logarithmique et le flux d'échanges gazeux est négatif (l'échange correspond alors à un dépôt sec gazeux). Le BaP est en quasi-totalité sous forme particulaire (voir partie 5.1.7) et les flux particulaires dominent de plus de deux ordres de grandeur les flux gazeux. Les flux humides sont plus fluctuants que les dépôts secs, ces fluctuations correspondant aux précipitations. On retrouve la tendance atmosphérique du BaP avec des dépôts plus élevés en hiver quand la concentration dans l'air est plus forte. Pour les trois autres POPs, le dépôt humide sous forme gazeuse domine. On observe la fluctuation saisonnière des réémissions qui varient sur plus d'un ou deux ordres de grandeur entre l'été et l'hiver. Les échanges gazeux de lindane sont mêmes supérieurs au dépôt humide pendant quelques jours en été.

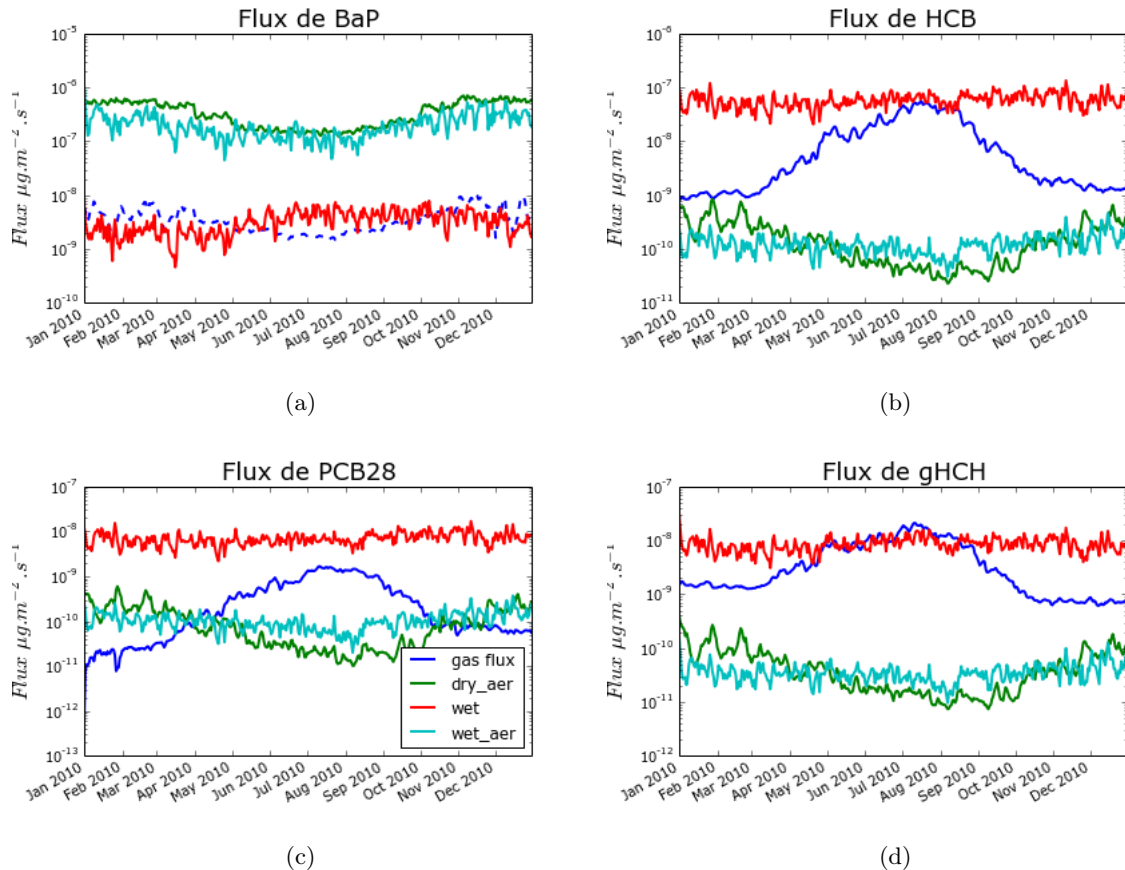


FIGURE 5.16 – Évolution temporelle des flux moyens sur l'Europe entre l'atmosphère et la surface (en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Ces constats concernent les flux moyens sur toute l'Europe. Pour mieux comprendre les échanges de POPs entre l'atmosphère et la surface, la figure 5.17 présente la distribution des échanges gazeux sur l'Europe. On constate que les échanges gazeux sont dirigés de l'atmosphère vers le sol (valeurs négatives) pour le BaP sur presque toute l'Europe. Pour les trois autres polluants, le flux est dirigé du sol vers l'atmosphère (i.e. on est en phase de réémissions) excepté dans l'eau où les réémissions ne sont pas traitées. On peut aussi remarquer que les réémissions augmentent quand la latitude diminue. De plus, elles sont relativement faibles dans les Alpes. Ces deux constats soulignent la corrélation des réémissions à la température. La figure 5.18 illustre d'ailleurs ce point en montrant l'évolution conjointe des réémissions et de la température au cours de trois journées d'été. On peut également remarquer la corrélation entre les réémissions et le contenu en matière organique dans le sol (figure 5.3). Plus le pourcentage de carbone organique dans le sol est élevé, plus les POPs sont fixés dans les sols, ce qui limite la quantité de POPs disponibles pour être réémis.

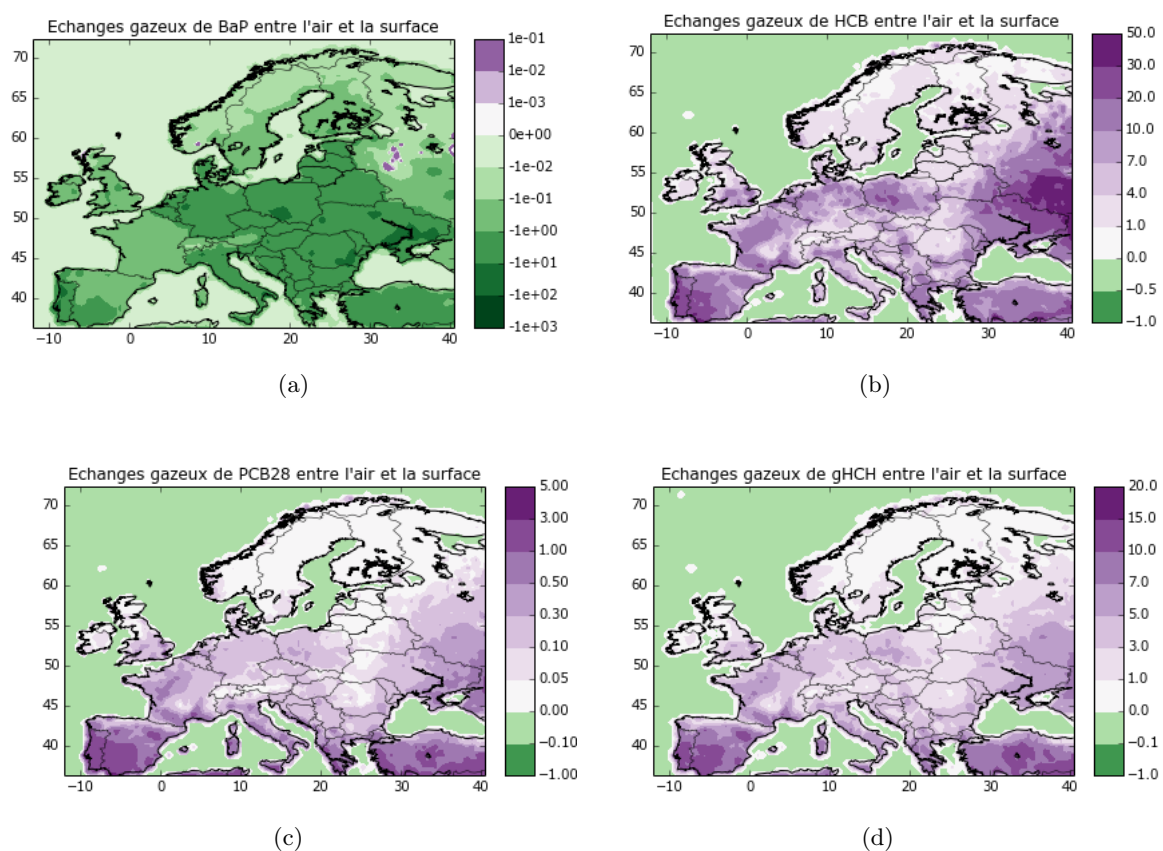
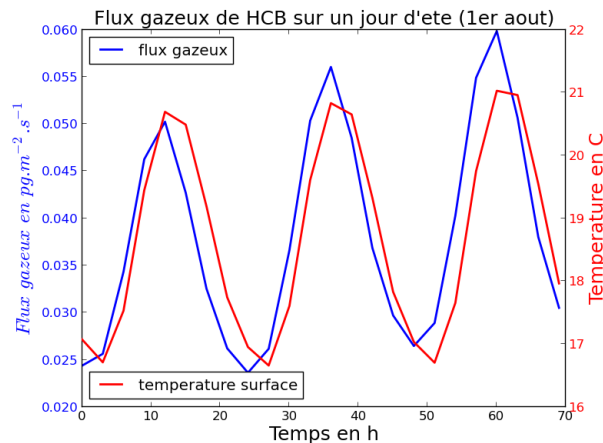


FIGURE 5.17 – Échanges gazeux moyens entre l'atmosphère et la surface (en $\text{pg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Les valeurs négatives signifient que l'échange consiste en un dépôt gazeux tandis que les valeurs positives correspondent à des réémissions.

Afin d'identifier les processus de transfert les plus importants entre l'air et le sol, nous avons représenté sur la figure 5.19 la moyenne de ces différents flux à l'échelle de l'Europe. La courbe bleue représente la somme (comptée négativement) des dépôts sec particulaire, humide particulaire et humide gazeux. Sur la courbe verte on a rajouté les échanges gazeux et sur la rouge on a finalement ajouté les émissions anthropiques. Cette dernière courbe représente donc le bilan des flux pour l'atmosphère (en dehors des entrées et des sorties du domaine). Les émissions anthropiques prédominent clairement les dépôts pour le BaP. Les émissions dominent aussi pour le PCB-28 (émissions de $0.03 \text{ pg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ et dépôts d'environ $0.01 \text{ pg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$). Le bilan de HCB



(a)

FIGURE 5.18 – Réémissions moyennes de HCB sur l'Europe (en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et température à la surface du sol (en $^{\circ}\text{C}$) sur une période de trois jours en été.

est globalement positif (c'est-à-dire que l'atmosphère est globalement bénéficiaire), notamment grâce aux réémissions en été. Enfin, comme il n'y a pas d'émissions pour le lindane, les courbes verte et rouge sont confondues. On constate que le bilan pour ce polluant est négatif sauf en été où les réémissions sont plus fortes que les dépôts à l'échelle de l'Europe.

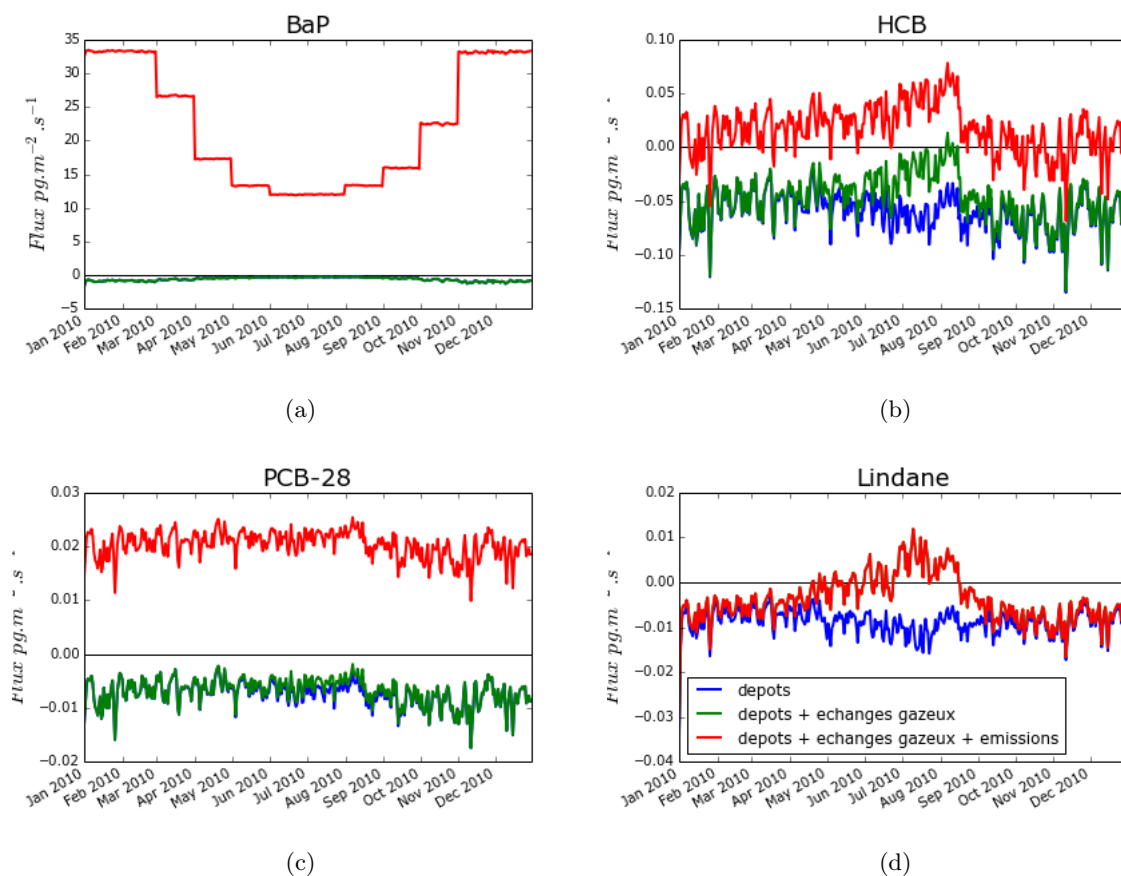


FIGURE 5.19 – Bilan des différents flux entre l'air et la surface (en $\text{pg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

5.5 Étude de sensibilité

Dans les deux parties précédentes, l'évolution temporelle et la distribution spatiale des concentrations dans l'air et dans le sol ont été étudiées. Les échanges entre ces milieux ont aussi été montrés. Cela a permis de tirer quelques enseignements, à savoir que le BaP, très lié à la matière organique, est très peu impacté par les réémissions et que ce sont les émissions qui semblent gouverner la quantité de BaPP dans les différents milieux. En revanche, pour les autres POPs, les réémissions sont une source non négligeables pour l'atmosphère, et ces réémissions sont corrélées à la température. Nous cherchons maintenant à savoir quelle est l'influence de différents processus sur le transport des POPs à travers l'Europe. La sensibilité aux conditions initiales dans l'air et dans le sol est d'abord étudiée. Puis un test de variation des conditions aux limites permet d'estimer leur impact sur la concentration atmosphérique. Enfin, un travail de comparaison entre les contributions des émissions, des conditions aux limites et des réémissions est montré.

5.5.1 Sensibilité aux conditions initiales

Plusieurs simulations ont été réalisées pour tester l'influence des conditions initiales sur le devenir des POPs. Une première utilise des conditions initiales atmosphériques multipliées par 1000. Ce choix apparemment très élevé a été effectué pour se rendre compte de la rapidité de "l'oubli" des conditions initiales dans l'air. On a représenté sur la figure 5.20 l'évolution de la concentration moyenne sur l'Europe sur les trois premiers mois de l'année . On constate pour tous les polluants une baisse rapide de la concentration dans l'air. Cette baisse est la plus rapide pour le BaP qui est le polluant qui se dégrade le plus vite (voir Annexe B). Au bout d'une semaine, la concentration atteint le même ordre de grandeur que la simulation "standard" et au bout de deux mois et demi les concentrations sont égales. Le PCB-28 met davantage de temps à se dégrader : une quinzaine de jours pour atteindre l'état de référence. Le HCB et le lindane, plus persistants (voir Annexe B), se dégradent encore plus lentement et on ne retrouve pas après trois mois la même concentration car la forte concentration initiale a impliqué des dépôts considérables dans les sols qui sont remobilisables par réémissions depuis le sol vers l'atmosphère. De plus, les conditions initiales étant pour le lindane la seule source pour l'atmosphère en dehors des réémissions, elles ont un impact plus élevé que pour les autres POPs pour lesquels les émissions anthropiques impactent la concentration atmosphérique.

Les conditions initiales dans l'atmosphère semblent donc avoir un effet négligeable sur l'évolution globale de la concentration moyenne dans l'air.

Un deuxième test a été réalisé pour évaluer l'impact de l'état initial dans le sol : la concentration a été tour à tour multipliée par 10, divisée par 10 et mise à zéro, supposant ainsi un sol initialement non contaminé. L'influence de ces changements sur le BaP est simple : la concentration dans le sol est modifiée mais la concentration atmosphérique ne subit que de très faibles changements. La raison en est que le BaP est présent très majoritairement sous forme particulaire dans l'air et sous forme sorbée dans le sol. Ainsi, une augmentation de la concentration dans le sol va avoir une faible influence sur le gradient de concentration gazeuse entre l'atmosphère et le sol, et le flux gazeux reste négligeable comparé aux flux particuliers (sec et humide) et aux émissions anthropiques.

Pour le HCB, on observe sur la figure 5.21 que le fait de multiplier la concentration initiale dans le sol par 10 augmente la concentration moyenne dans l'air (d'un facteur 2,5). De même, quand on divise la concentration initiale dans le sol par 10, on observe une diminution de la concentration dans l'atmosphère (baisse de 15%). Ceci s'explique par le fait qu'on a modifié l'équilibre de concentration gazeuse entre l'air et le sol. En revanche, partir d'un sol non contaminé donne des résultats assez similaires à la simulation avec concentration initiale divisée par 10. Ceci laisse à penser que la concentration gazeuse à la surface du sol est dans ce cas négligeable par rapport à celle de l'atmosphère.

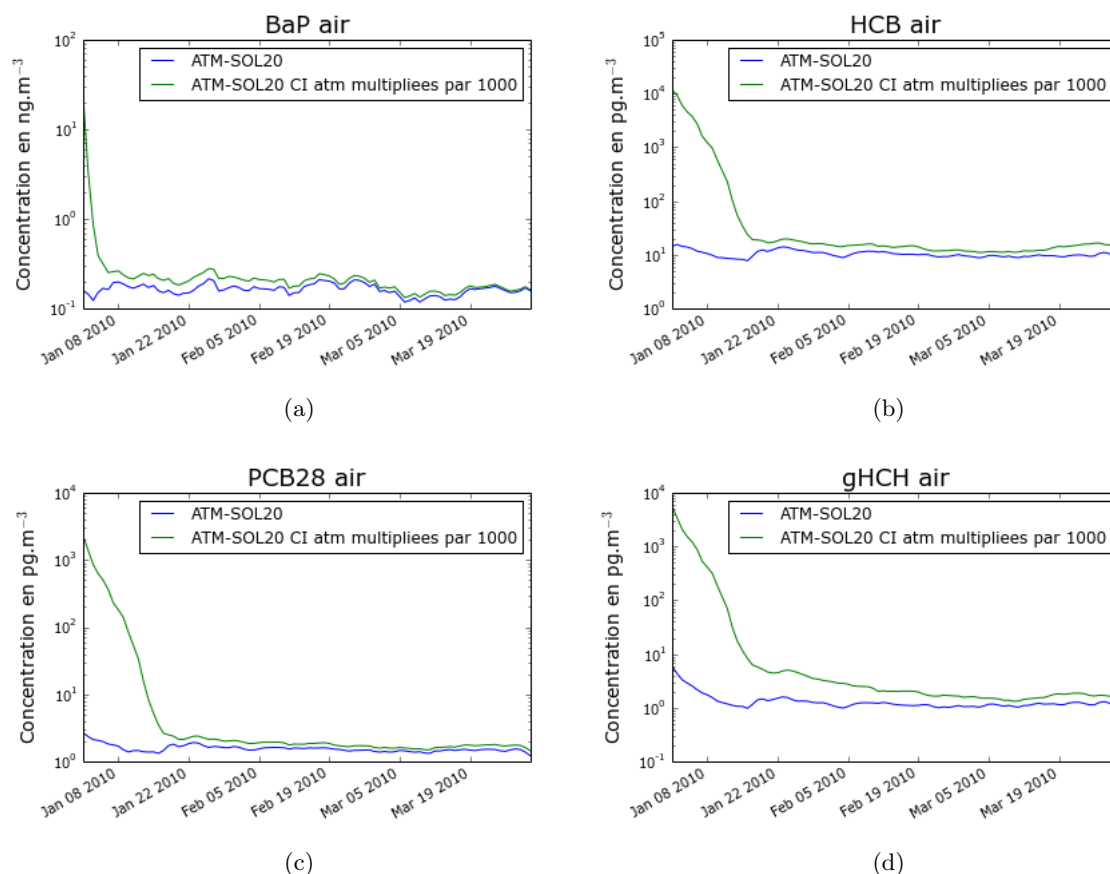


FIGURE 5.20 – Concentration dans l'air avec des conditions initiales atmosphériques élevées (en ng.m^{-3} pour le BaP et en pg.m^{-3} pour les trois autres POPs).

Pour le PCB-28 et le lindane, le fait de diviser par 10 ou de mettre à zéro la concentration dans le sol ne modifie que très peu la concentration globale dans l'air alors que la multiplication par 10 des concentrations initiales dans le sol génère plus de réémissions et donc une hausse de la concentration atmosphérique.

Un profil initial de concentration dans le sol a été choisi pour prendre en compte la répartition des POPs dans le sol. Pour tester l'influence de ce choix, une simulation avec la même concentration moyenne dans le sol, mais répartie de façon uniforme dans les 20 couches, a été réalisée. On observe l'influence du profil initial dans le sol sur la figure 5.22 qui représente les échanges gazeux. Ces échanges sont identiques pour les deux types de profil initial dans le sol dans le cas du BaP qui est très peu réémis. Pour les trois autres POPs, les réémissions sont plus fortes, notamment en été.

On déduit de ce test de sensibilité que la concentration atmosphérique est sensible à la distribution spatiale des concentrations initiales dans le sol ainsi qu'au profil de concentration dans le sol. Il est donc nécessaire de considérer des conditions initiales réalistes afin d'améliorer les résultats du modèle.

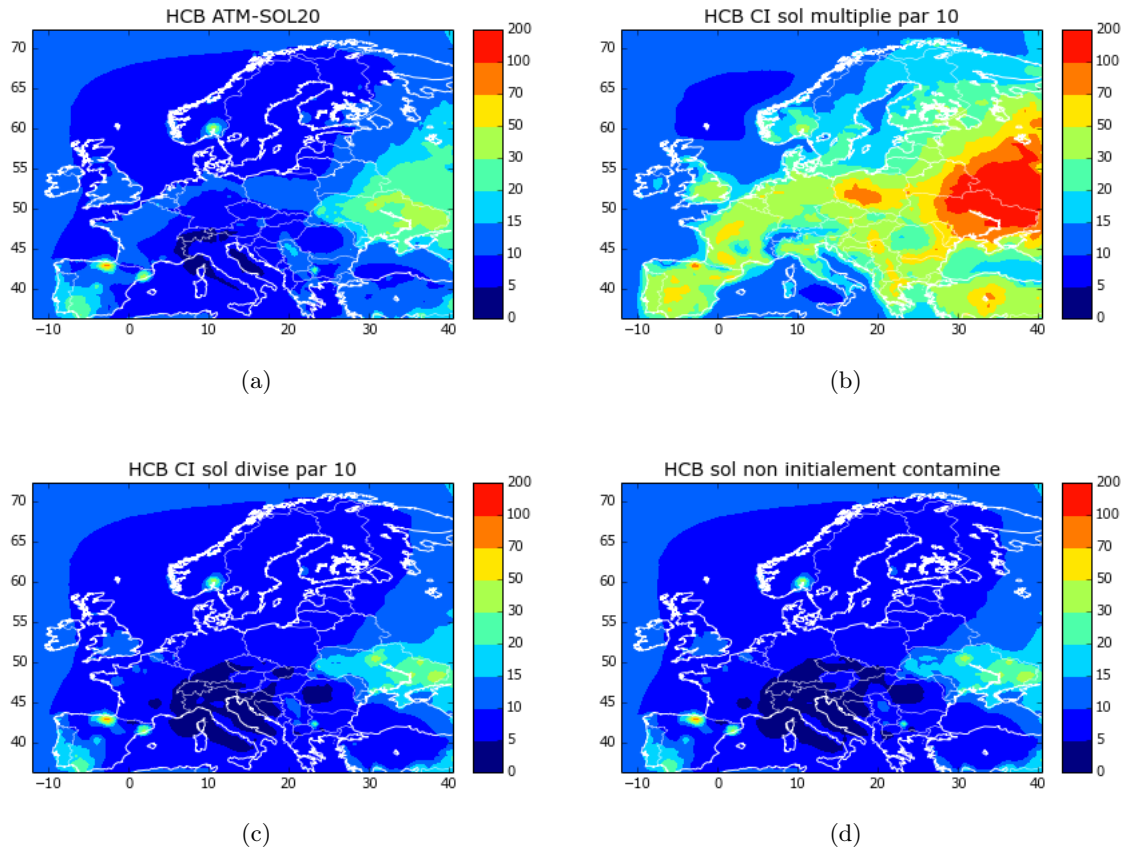


FIGURE 5.21 – Concentration annuelle de HCB dans l'air avec différentes conditions initiales dans le sol (en ng.m^{-3}).

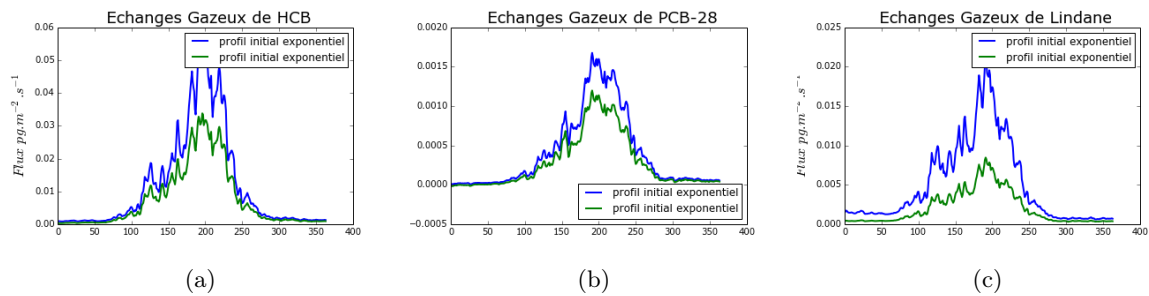


FIGURE 5.22 – Réémissions moyennes sur l'Europe en partant d'un sol initialement chargé selon un profil exponentiel ou uniforme (en $\text{pg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

5.5.2 Sensibilité aux conditions limites

Un premier test de conditions limites a consisté à utiliser des données mesurées afin de mieux représenter les variations saisonnières. Les résultats des simulations étaient plus proches des mesures pour les stations de Scandinavie. Toutefois, le manque de stations de mesure est problématique et nous a conduit à choisir la station de Moldavie pour les limites Sud et Est de l'Europe, menant à une surestimation des concentrations atmosphériques (figure 5.23a). De même le choix de la station de Norvège NO0002R a engendré une surestimation des concentrations de HCB à l'Ouest du domaine (figure 5.23b). Pour utiliser ce type de conditions limites, il faut par conséquent disposer de stations qui représentent bien les conditions aux limites.

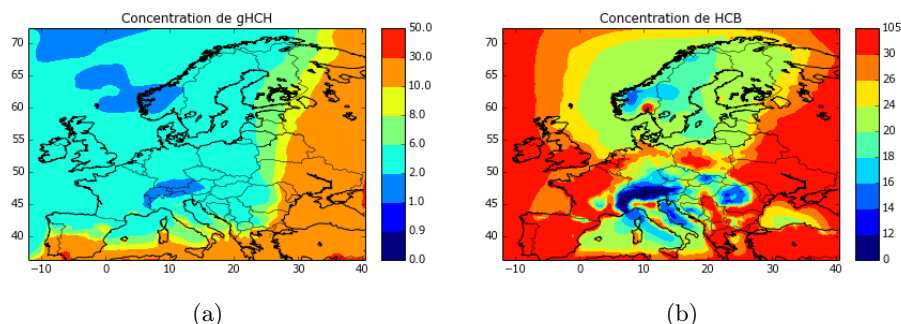


FIGURE 5.23 – Concentration annuelle dans l'air pour le lindane et le HCB avec des conditions limites basées sur des stations de mesure (en pg.m^{-3}).

Nous avons donc choisi d'utiliser les données de concentrations annuelles obtenues avec le modèle MSCE-POP pour l'année 2010 (Shatalov et al., 2012). Pour quantifier l'impact des conditions limites, nous avons testé de diviser puis de multiplier par 2 ces conditions limites. La figure 5.24 montre les résultats avec à gauche les concentrations aux limites divisées par 2, au milieu la simulation de référence et à droite les conditions limites multipliées par 2. La concentration atmosphérique de BaP n'est pas influencée par ces changements. Pour les trois autres POPs, la concentration atmosphérique est modifiée de façon plus ou moins significative. Les cartes de droites, représentant les résultats en multipliant les conditions aux limites par 2, font apparaître pour ces trois polluants un gradient de concentration sur la côte Atlantique. L'obtention d'un tel gradient en l'absence de sources majeures pour l'atmosphère océanique sous-entend que la concentration venant de l'Amérique est trop élevée pour être réaliste. On en déduit que les valeurs de conditions aux limites à l'Ouest choisies pour la simulation de référence semblent relativement cohérentes, au moins avec la physique décrite dans le modèle.

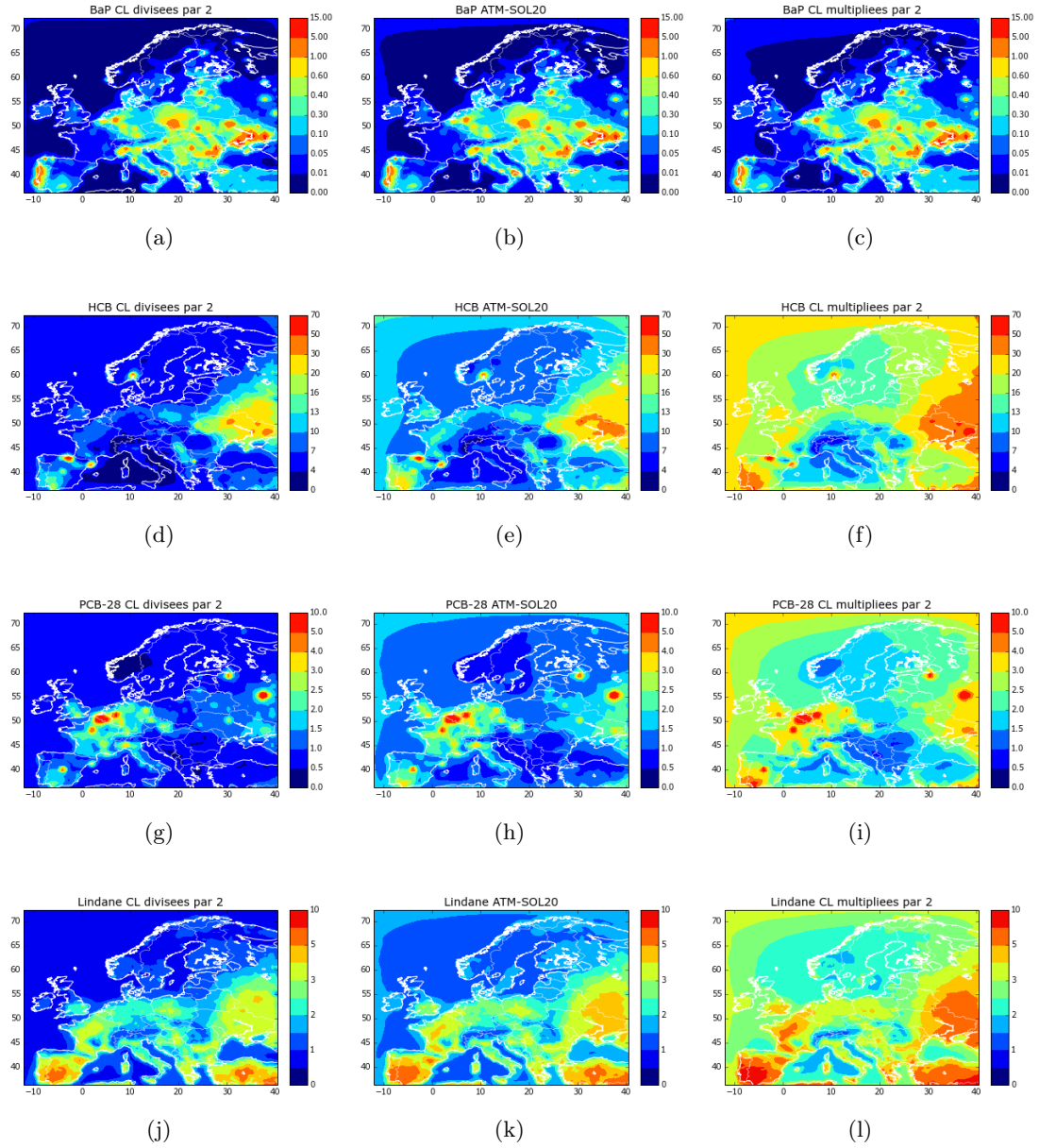


FIGURE 5.24 – Concentration annuelle dans l'air avec des conditions limites divisées (colonne de gauche) ou multipliées (colonne de droite) par 2 (en ng.m^{-3} pour le BaP et en pg.m^{-3} pour les autres POPs).

5.5.3 Influence relative des différents processus

Après avoir étudié la sensibilité du modèle aux conditions limites et aux conditions initiales, nous avons choisi de comparer dans cette partie l'influence de trois processus importants dans le devenir des POPs dans l'environnement : les émissions, les conditions limites et les réémissions. Pour cela on a représenté sur les 4 figures suivantes (figures 5.25 à 5.27) la concentration dans l'air de nos polluants dans 4 configurations :

- (a) le modèle couplé à 20 couches de sol complet (*ATM-SOL20*),
- (b) le modèle *ATM-SOL20* sans émissions anthropiques,
- (c) le modèle *ATM-SOL20* avec des conditions limites nulles,
- (d) le modèle *ATM-SEULE* (c'est-à-dire sans réémissions).

L'impact de ces différents processus est résumé dans le tableau 5.3 via les taux de variation de la concentration dans l'atmosphère et dans le sol pour les 4 POPs considérés.

On confirme en premier lieu que la modification des conditions limites n'a que peu d'impact sur la concentration de BaP dans l'atmosphère (figure 5.25c) à part dans l'océan Atlantique. La figure 5.25d permet de conforter l'idée selon laquelle les réémissions sont négligeables pour le BaP. Le processus dominant pour le BaP est incontestablement les sources d'émissions, sans lesquelles la concentration dans l'air est très faible (figure 5.25b).

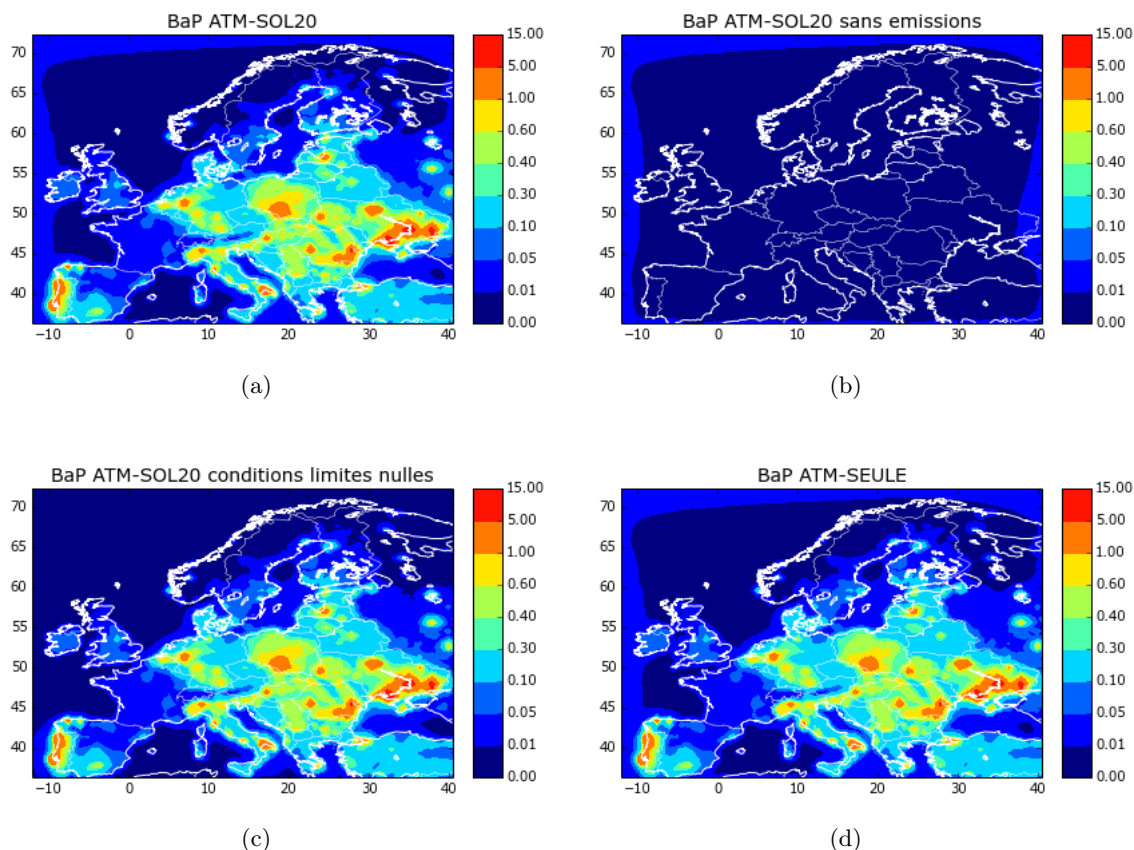


FIGURE 5.25 – Concentration annuelle de BaP dans l'air avec différentes configurations (en ng.m^{-3}).

TABLE 5.3 – Diminution relative des concentrations dans les différents milieux par rapport au modèle couplé complet *ATM-SOL20* en supprimant les émissions anthropiques, les conditions limites ou les échanges gazeux.

POP	milieu	sans émission	conditions limites nulles	sans échange gazeux
BaP	Air	97%	1%	2,5%
	Sol	25%	2%	
HCB	Air	8%	73%	23%
	Sol	0,2%	4%	
PCB-28	Air	27%	69%	6%
	Sol	1,7%	11%	
Lindane	Air	-	49%	54%
	Sol	-	3%	

Le HCB a un comportement bien différent (figure 5.26). Les émissions ont bien entendu un impact avec des zones ponctuelles de forte concentration qui disparaissent quand on supprime les émissions (Nord de l'Espagne, Sud-Est de la Norvège, zones localisées en Ukraine) mais les ordres de grandeur sont conservés. L'absence de réémissions (i.e. la simulation *ATM-SEULE*) diminue les concentrations dans l'air de 25% en moyenne. On comprend que les zones de réémissions soient directement impactées mais les régions plus éloignées le sont également (par exemple la Scandinavie), ce qui renforce l'idée du transport de polluants par cycle de réémissions-transport-dépôt. Enfin, les conditions limites ont une grande influence, la concentration moyenne dans l'air étant diminuée de 73% par rapport à la simulation de référence.

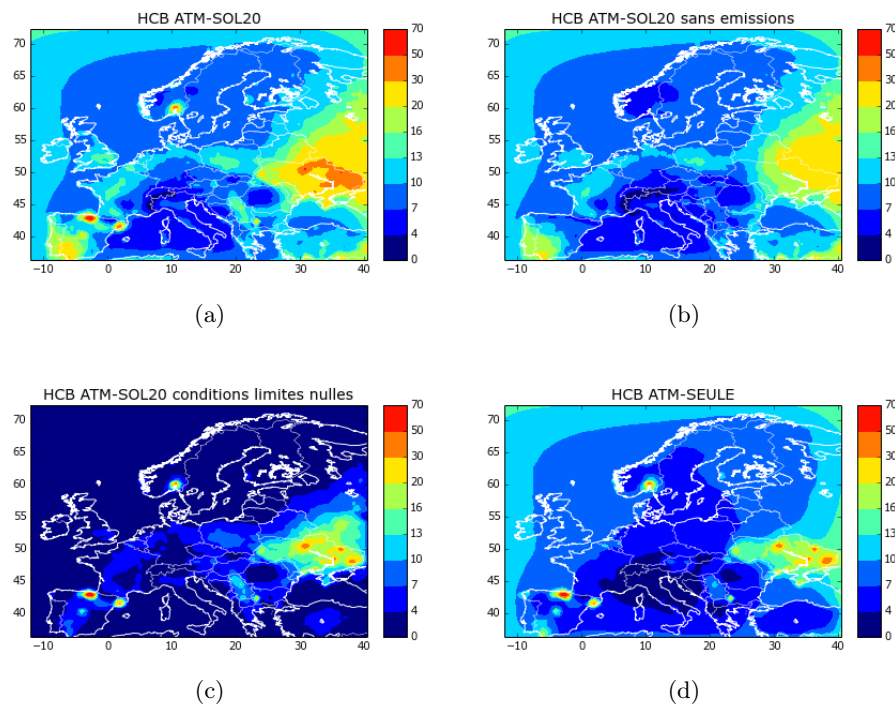


FIGURE 5.26 – Concentration annuelle de HCB dans l'air avec différentes configurations (en pg.m^{-3}).

Le PCB-28 a un comportement intermédiaire. La concentration atmosphérique de PCB-28 est fortement impactée par les émissions mais aussi par les conditions limites. Quant aux réémissions, elles influencent la concentration atmosphérique essentiellement dans les régions du Sud de l'Europe.

Enfin, le lindane est plus influencé par les réémissions que par les conditions limites (résultat non montré).

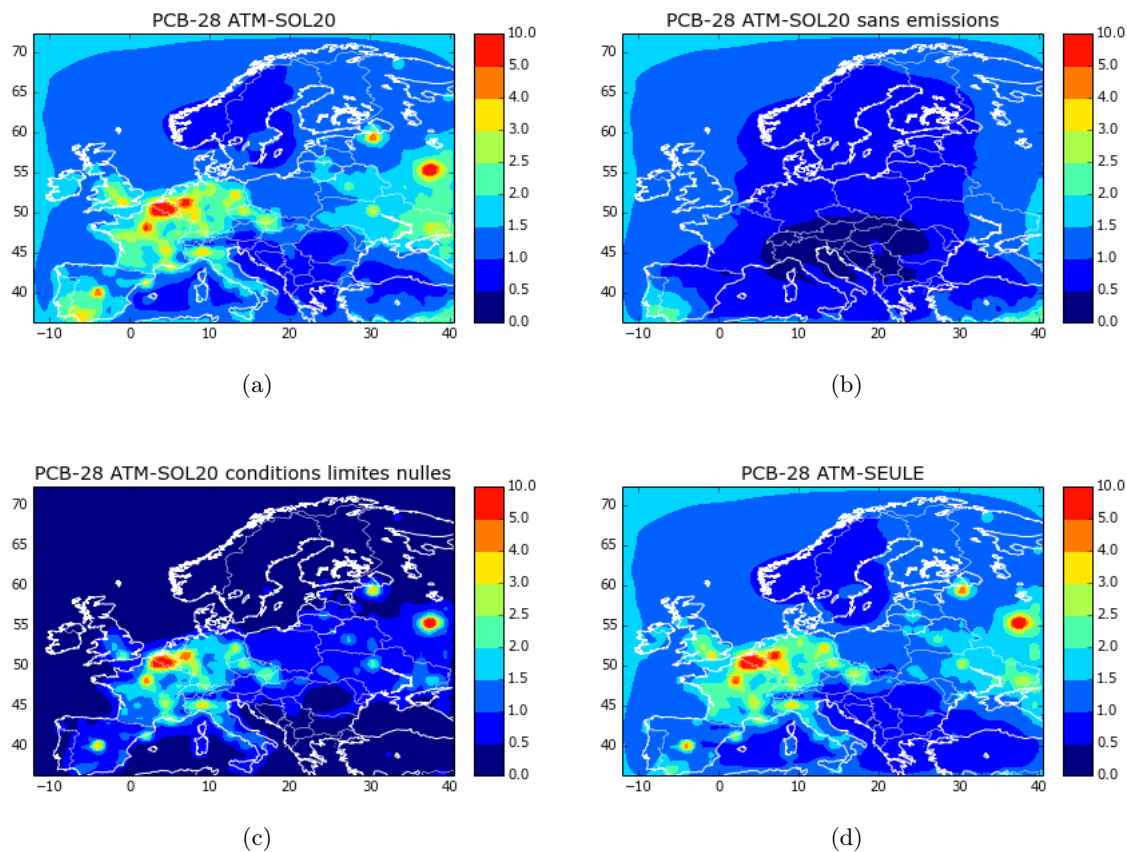


FIGURE 5.27 – Concentration annuelle de PCB-28 dans l'air avec différentes configurations (en pg.m^{-3}).

5.6 Analyse locale

Dans les parties précédentes, nous avons analysé les concentrations dans les différents milieux et les échanges entre ces milieux à l'échelle de l'Europe. Ainsi, des courbes d'évolution temporelle ont été tracées en considérant des valeurs moyennes sur l'Europe. Des cartes ont également été exhibées en représentant une moyenne sur l'année. Cette analyse globale permet de tirer les principaux enseignements des simulations et de comprendre davantage le devenir des POPs dans l'environnement. Dans la présente partie, nous voulons pousser un peu plus loin l'analyse en nous intéressant à l'évolution des concentrations de POPs en un lieu donné. Deux zones d'intérêt ont été sélectionnées : la première est en Turquie, lieu de fortes réémissions, et la seconde en Suède, lieu de pollution de fond assez loin des sources d'émissions.

Nous avons tracé l'évolution temporelle de la concentration de HCB dans l'air et dans le sol (figures 5.28a et b), des échanges gazeux entre l'air et la surface ainsi que du dépôt humide (figures 5.28c et d). Les dépôts particuliers n'ont pas été représentés car ils sont négligeables par rapport aux réémissions et au dépôt humide pour le HCB (voir partie 5.16b). On constate tout d'abord que la concentration atmosphérique et les réémissions en Turquie semblent corrélées. En effet, les 4 pics de concentration atmosphérique (un double en mai, deux en juin et un long en juillet-août) ont lieu au moment des pics de réémissions. Au contraire, les réémissions participent à une baisse de la concentration dans le sol durant tout l'été. La concentration atmosphérique est aussi impactée par les précipitations qui représentent un flux plus intense (dépôt allant jusqu'à $0,75 \text{ pg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ contre $0,25 \text{ pg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour les réémissions) mais plus ponctuel. On voit notamment que les 3 épisodes pluvieux majeurs à partir d'octobre lessivent l'atmosphère dont la concentration diminue. Ils coïncident avec une augmentation de la concentration dans le sol.

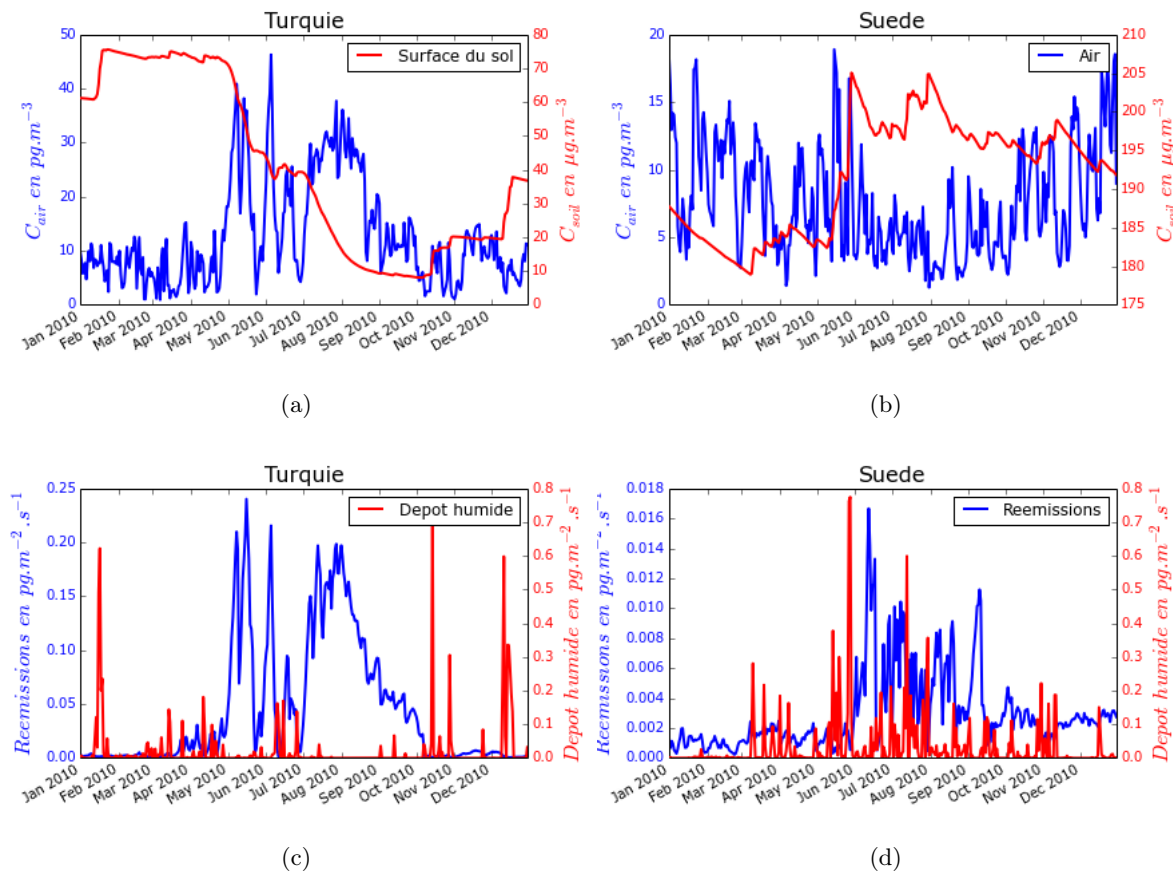


FIGURE 5.28 – Évolution de la concentration de HCB dans l'air et dans le sol, échanges gazeux et dépôt humide en Turquie et en Suède.

En Suède, on constate également que les réémissions sont plus élevées en été qu'en hiver. Cependant, elles sont inférieures à celles de Turquie d'un facteur 10 tandis que les précipitations sont plus nombreuses. Malgré le pic de réémissions de la mi-juin qui semble engendrer une hausse de la concentration dans l'atmosphère, celle-ci est moins impactée par les réémissions et semble davantage gouvernée par le dépôt humide (baisse de la concentration en été qui coïncide avec les précipitations les plus intenses). On peut aussi remarquer une augmentation de la concentration atmosphérique durant les trois derniers mois de l'année. Comme les émissions sont constantes sur l'année pour le HCB, on peut conjecturer que cette augmentation provient des zones situées au Sud, le décalage avec la période de réémissions (l'été) provenant du transport des POPs depuis le Sud jusqu'en Suède.

On constate donc que la couche de sol en contact avec l'atmosphère est fortement impactée par les différents processus de transfert avec le sol (i.e. les réémissions et/ou le dépôt humide). Mais qu'en est-il pour les couches plus profondes ? Pour répondre à cette question, l'évolution des 5 premières couches, autrement dit les 5 premiers centimètres du sol, est représentée sur la figure 5.29. Les différentes couches suivent la même évolution mais avec un temps de retard dû à la lenteur du transport des POPs dans le sol. En effet, la grande baisse de concentration à la surface du sol en Turquie débute en mai, la deuxième couche commence à diminuer 15 jours après alors que ce signal apparaît dans la cinquième couche seulement à la mi-juillet. Les légères fluctuations observées sur la première couche de sol ne se répercutent toutefois pas dans le sol, seules les grandes variations de concentration se propageant. De plus ces changements s'atténuent avec la profondeur. Ainsi, on observe un changement du profil dans le sol en Turquie, la cinquième couche devenant plus concentrée que les quatre premières à partir du mois d'août. En Suède, les variations de concentration sont moins importantes et le profil est conservé.

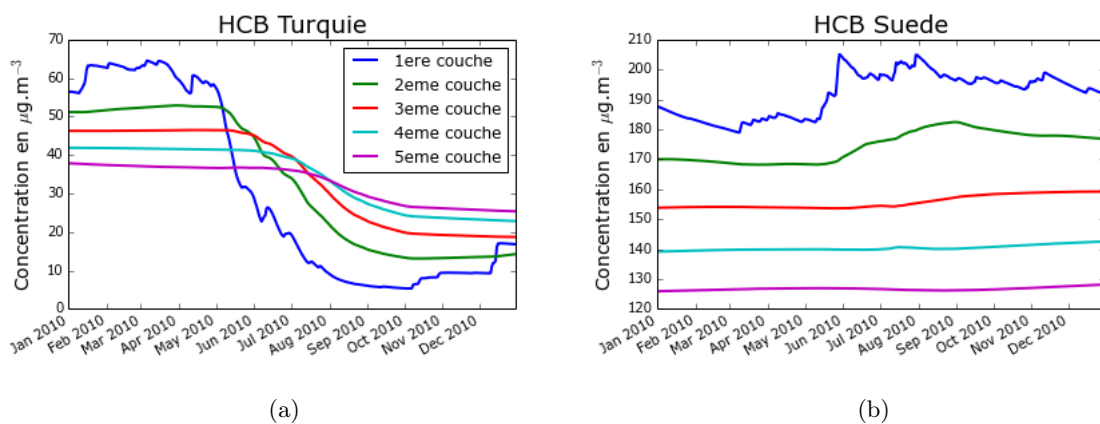


FIGURE 5.29 – Évolution de la concentration de HCB dans les 5 premières couches de sol (en $\mu\text{g.m}^{-3}$).

Le profil de concentration dans le sol est représenté sur la figure 5.30 tous les deux mois. Concernant la Turquie, on observe l'évolution suivante :

- (i) la concentration dans les premières couches augmente légèrement durant les deux premiers mois (courbe verte),
- (ii) le profil est inchangé durant les deux mois suivants (courbe rouge), puis en juillet on s'aperçoit que les réémissions ont "vidé" les deux premières couches (courbe bleu cyan),
- (iii) en septembre l'effet des réémissions s'est propagé jusqu'au cinquième centimètre (courbe violette),
- (iv) la concentration de la première couche est 6 fois moins concentrée qu'en début d'année, puis cette concentration augmente à nouveau en fin d'année (courbes jaune et noire).

Cette figure illustre donc l'impact des réémissions dans la distribution de la concentration dans le

sol. En Suède, le profil est très peu modifié dans l'année. Cela permet de justifier l'utilisation d'un profil initial exponentiel dans le sol. Les figures 5.30c et 5.30d représentent l'évolution du profil en partant d'une concentration uniforme dans le sol. Pour la Turquie, les 5 premiers centimètres suivent la même évolution qu'avec le profil initial exponentiel (avec une concentration moins élevée). Les couches suivantes restent constantes dans le temps. Pour la Suède, contrairement au cas où le profil initial était exponentiel, la concentration dans les premières couches augmente tout au long de l'année. On peut en déduire que le profil exponentiel est plus proche de l'état d'équilibre que le profil uniforme pour le cas du HCB en Suède.

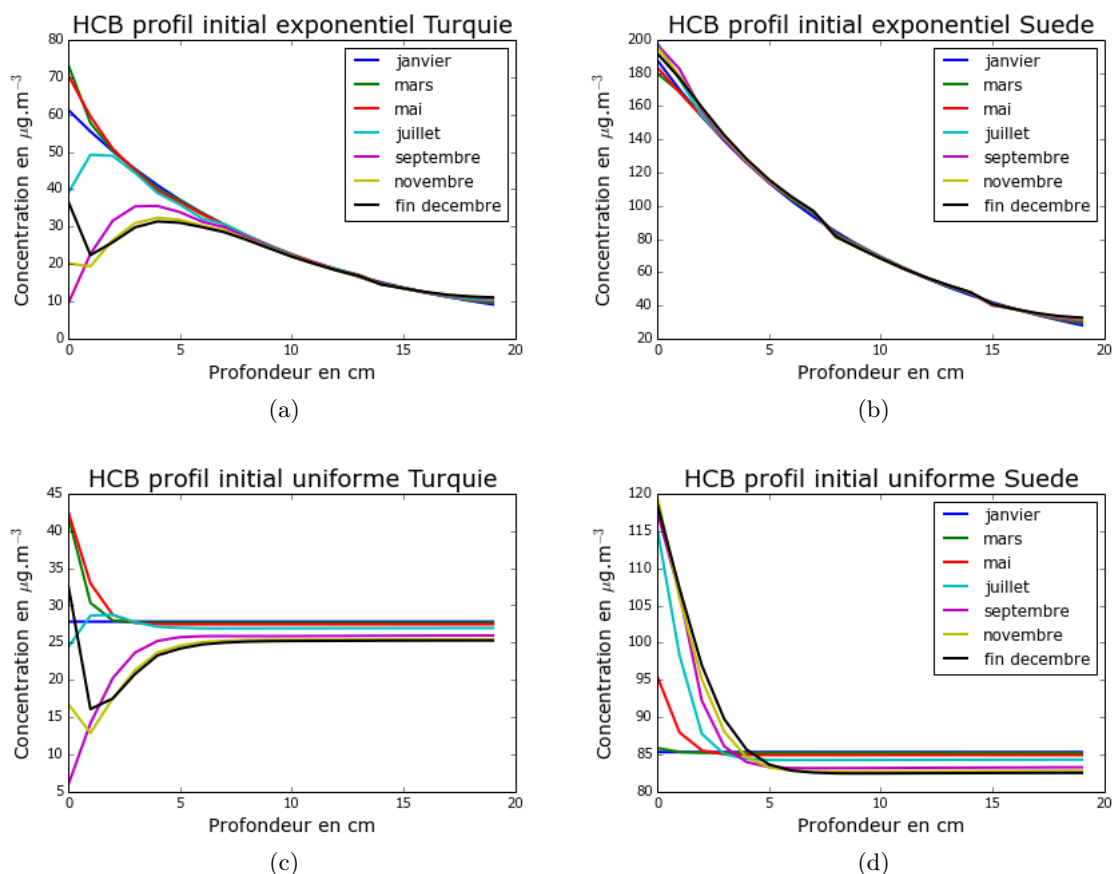


FIGURE 5.30 – Évolution du profil de concentration de HCB dans le sol au cours de l'année (en $\mu\text{g.m}^{-3}$).

La présentation des résultats de notre étude locale s'est limitée au HCB. Le PCB-28 et le lindane ont le même comportement que le HCB. En raison de l'absence d'émission, la concentration de lindane dans le sol n'augmente toutefois pas après la période de réémissions. Concernant le BaP, comme expliqué précédemment, il n'est pas impacté par les réémissions. En revanche, la concentration dans l'atmosphère en Turquie et en Suède suit la même évolution que les émissions. Etant donné la rapidité de dégradation dans l'air du BaP, ceci est sans doute dû à des sources d'émissions locales. Enfin, le BaP tend à s'accumuler dans la première couche en raison des faibles réémissions et de la lente migration de ce POP dans les sols, ceci se traduisant par un profil de concentration dans le sol qui devient plus raide au fur et à mesure de l'année.

Ces résultats suggèrent de s'intéresser à l'évolution de POPs sur une période de plusieurs années pour mieux suivre l'évolution de la concentration dans le sol. La partie suivante a été menée en partie pour répondre à ce besoin.

5.7 Simulation longue durée

On constate qu'au bout d'un an, on n'atteint pas encore d'équilibre entre les différents milieux. Le sol a en particulier une dynamique beaucoup plus lente que l'atmosphère comme on a pu le voir dans la partie précédente. Afin d'estimer la mise en équilibre des différents milieux et l'impact des réémissions à long terme, des simulations sur 11 ans (à partir de l'année 2010) ont été réalisées. Cet exercice ne vise pas à donner des ordres de grandeur des concentrations mais plutôt à étudier de manière théorique le comportement des polluants. Ainsi, les conditions météorologiques ont été dupliquées sur 11 ans à partir de l'année 2010. Deux scénarios ont été testés :

- (i) Dans le premier, les émissions anthropiques sont supposées rester les mêmes pendant 10 ans (en gardant la variation saisonnière pour le BaP). De plus, les conditions limites sont les mêmes que pour l'année 2010. Ceci peut être interprété comme un statut quo sur toute la planète, c'est-à-dire qu'aucune réglementation visant à réduire les émissions n'est mise en place.
- (ii) Dans le deuxième scénario, on suppose que les émissions de POPs sont nulles. De plus, un choix de conditions limites nulles est appliqué. Ce scénario théorique correspond à des mesures drastiques de régulations dans le monde entier aboutissant à une interdiction complète de toutes les émissions. Il n'est pas réaliste mais il permet d'évaluer notre modèle dans des conditions simples de diminution des émissions.

L'évolution des concentrations dans l'air et dans le sol est représentée sur la figure 5.31. On remarque en premier lieu que la concentration de BaP dans l'air donne les mêmes résultats avec le modèle atmosphérique seul et le modèle couplé, ce qui confirme encore une fois que même sur une longue période, les réémissions n'ont pas d'influence sur la concentration atmosphérique. De plus, on retrouve la variation saisonnière avec des concentrations, plus élevées en hiver qu'en été. La concentration dans le sol suit la même évolution que la concentration dans l'air : elle augmente pendant les périodes hivernales et diminue pendant les périodes estivales. En raison des dépôts atmosphériques, on observe une augmentation générale de la concentration dans le sol au fil des années : la concentration dans la première couche passe de $450 \mu\text{g.m}^{-3}$ en 2010 à $2200 \mu\text{g.m}^{-3}$ à la fin de l'année "2020". On observe cependant un ralentissement de la croissance sur les dernières années de la simulation. Pour les trois autres POPs, la concentration en hiver est assez similaire pour les deux modèles tandis que la concentration en été est bien plus élevée en raison des réémissions. La concentration dans l'air augmente très légèrement d'année en année pour le PCB-28 et le HCB. La concentration dans le sol augmente légèrement pour le HCB (de 90 à $130 \mu\text{g.m}^{-3}$) et l'évolution est ralentie, ce qui peut laisser supposer que l'équilibre à l'échelle européenne entre l'atmosphère et le sol est presque atteint. Pour le PCB-28, l'augmentation est plus importante (un facteur 3 entre 2010 et 2020). L'équilibre ne semble pas atteint pour ce polluant. Contrairement au BaP, l'évolution de la concentration dans le sol est l'inverse de celle de la concentration dans l'air : la concentration dans le sol diminue durant les étés en raison des réémissions et augmente en hiver en raison des dépôts. On peut aussi constater que l'écart entre la concentration de la première couche de sol et la concentration moyenne dans le sol semble augmenter pour le BaP, le HCB et le PCB-28. Ceci traduit le fait que la quantité de polluant déposé au sol migre lentement dans le sol. Au contraire, pour le lindane il n'y a pas d'émission donc la couche de surface se vide plus rapidement que la moyenne du sol sous l'effet des réémissions.

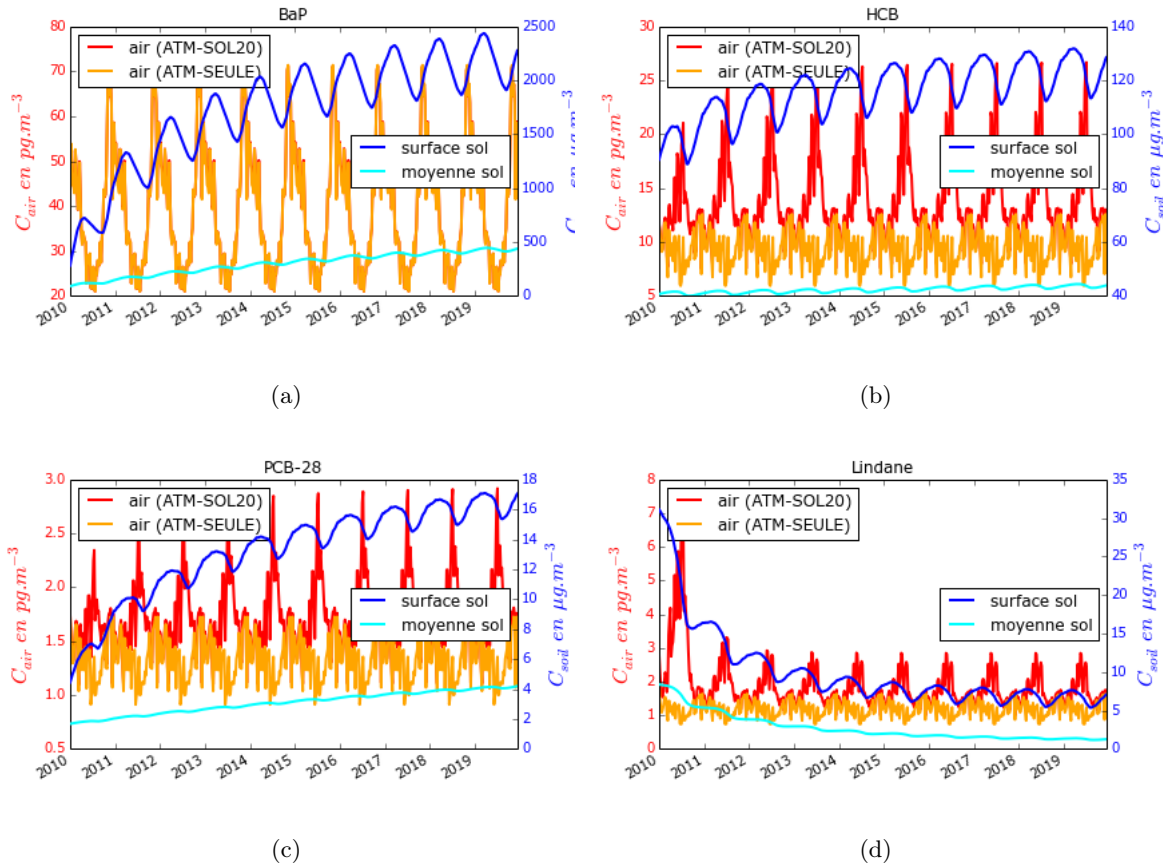


FIGURE 5.31 – Évolution de la concentration moyenne Européenne dans l'air (en pg.m^{-3}) et le sol (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) pour le scénario avec émissions.

Les mêmes courbes sont tracées sur la figure 5.32 pour le scénario sans émission anthropique. En revanche, le modèle atmosphérique seul n'est pas représenté (il s'agirait d'une simulation sans émission, sans réémission et avec des conditions limites nulles, autrement dit sans aucun apport). La concentration de BaP dans l'air diminue très rapidement (en une semaine) d'un facteur 1000, ceci correspondant à l'élimination des conditions initiales. Ensuite la concentration diminue progressivement mais seulement d'un ordre de grandeur sur la période de la simulation. Ce POP étant très peu soumis aux réémissions, la baisse observée dans la concentration dans le sol correspond à la dégradation. Pour le HCB, le PCB28 et le lindane, on observe qu'en l'absence d'émissions anthropiques la concentration dans l'atmosphère subit de grandes variations (plus de deux ordres de grandeur pour le HCB) entre l'été et l'hiver. La concentration moyenne annuelle diminue d'un facteur 15 pour le HCB, d'un facteur 20 pour le PCB-28 et d'un facteur 3500 pour le lindane entre les années 2010 et 2020. Les réémissions permettent donc de maintenir une concentration atmosphérique non négligeable pour certains POPs. Ce maintien dépend à première vue de la persistance des POPs dans le sol. En comparant les figures 5.31d et 5.32d, on constate que les conditions limites (qui sont le seul paramètre variant entre les deux simulations correspondantes) permettent de stabiliser la concentration moyenne de lindane dans l'air sur l'Europe. La concentration dans le sol diminue pendant toute la durée de la simulation, la décroissance étant très marquée la première année et s'atténuant ensuite. Cette décroissance est accentuée pour le lindane qui se dégrade plus rapidement dans le sol que les autres POPs de cette étude (voir Annexe B). Contrairement au scénario prenant en compte les émissions, on remarque la convergence de la concentration de la première couche et de la concentration moyenne dans le sol.

Afin de mieux appréhender cette homogénéisation du sol, les profils de concentration dans

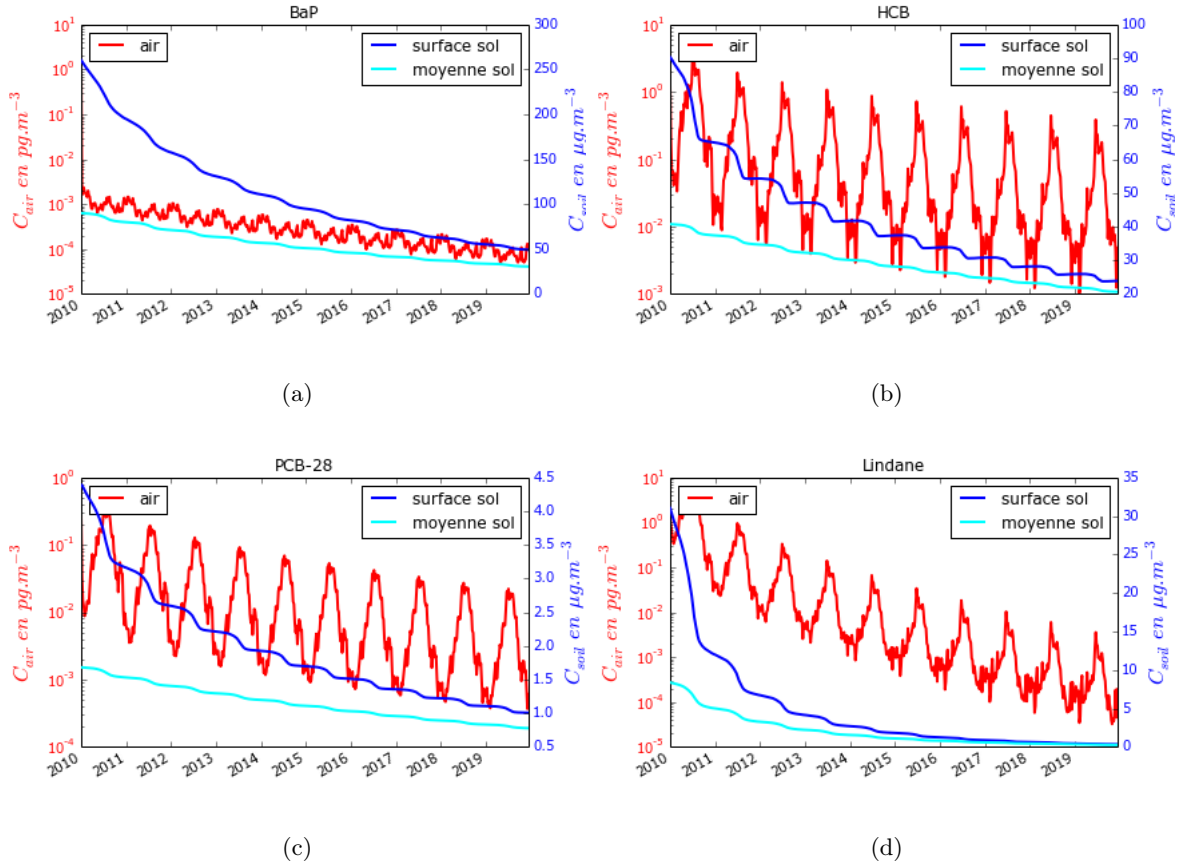


FIGURE 5.32 – Évolution de la concentration moyenne Européenne dans l'air (en pg.m^{-3}) et le sol (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) pour le scénario sans émission.

le sol du BaP et du HCB en Turquie et en Suède (aux mêmes localisations que dans la partie 5.6) ont été tracés sur les figures 5.33 et 5.34 à la fin des années 2010, 2013, 2016 et 2020. Dans le scénario avec émissions (colonne de gauche), le profil de concentration de BaP en Turquie, devient beaucoup plus raide après 3 ans et évolue encore un peu durant les 7 années suivantes mais dans une moindre mesure. Ceci suggère que les dépôts sont conséquents et que le profil initialement sélectionné ne représentait pas le profil réel. Au contraire, en Suède la concentration augmente mais le profil reste sensiblement le même. Ceci est peut-être dû à l'éloignement des sources d'émissions de BaP. En revanche, avec le scénario sans émission on se rend compte que la concentration diminue et que le profil tend à s'homogénéiser. En 2020 en Turquie, le rapport entre les concentrations de la 1^{re} et de la 20^e couche est inférieur à 3, alors qu'il est de 120 pour le scénario avec émissions. Comme il n'y a pas d'apport atmosphérique et que les pertes par réémission sont faibles pour le BaP, cette homogénéisation est la conséquence de la bioturbation.

Le HCB suit exactement le même comportement que le BaP en Suède (voir figures 5.34c et 5.34d). Ceci s'explique par le fait que la Suède est un pays peu impacté par les réémissions et assez éloigné des sources d'émissions. En revanche, en Turquie le profil de concentration dans le sol se comporte d'une toute autre manière. Avec le scénario prenant en compte les émissions anthropiques, la concentration diminue année après année et le profil devient de plus en plus homogène. Néanmoins les profils évoluent davantage au sein d'une année qu'entre deux années consécutives. Par exemple, on observe qu'en juillet 2020 la concentration au 2^e centimètre est plus élevée qu'en décembre 2016. A la fin du mois de juillet, la concentration de la première couche est très faible car les réémissions de l'été ont déchargé cette couche. A la fin de l'année, les réémissions sont devenues très faibles et les dépôts ont chargé à nouveau la première couche.

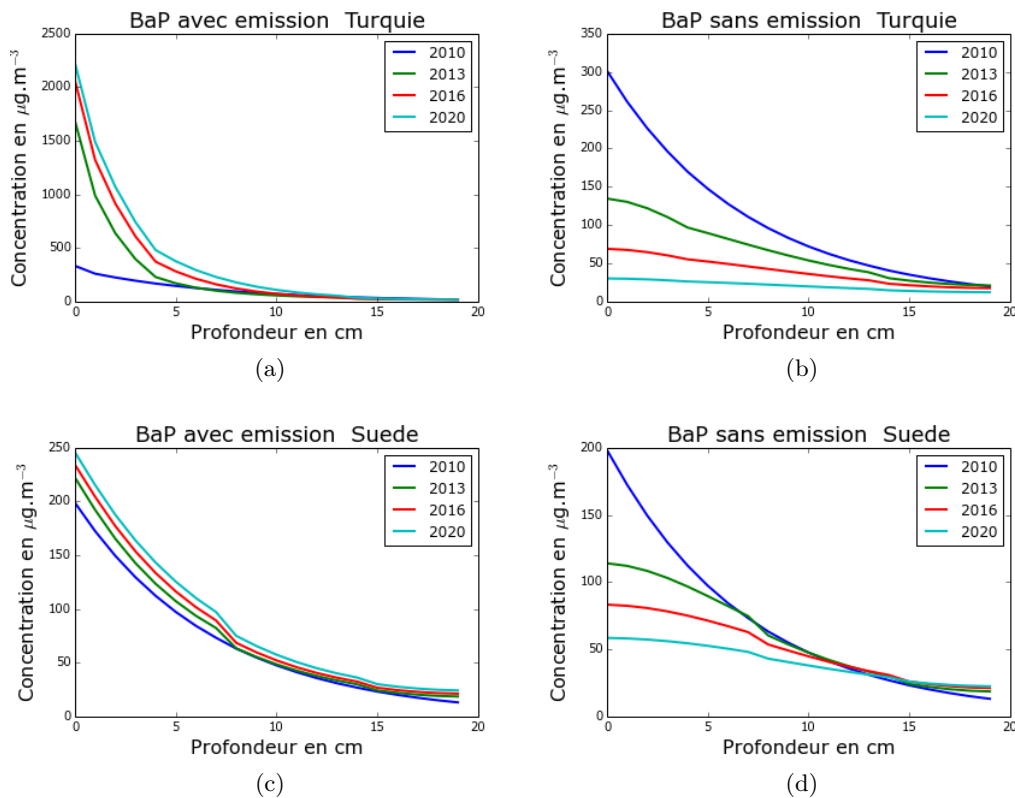
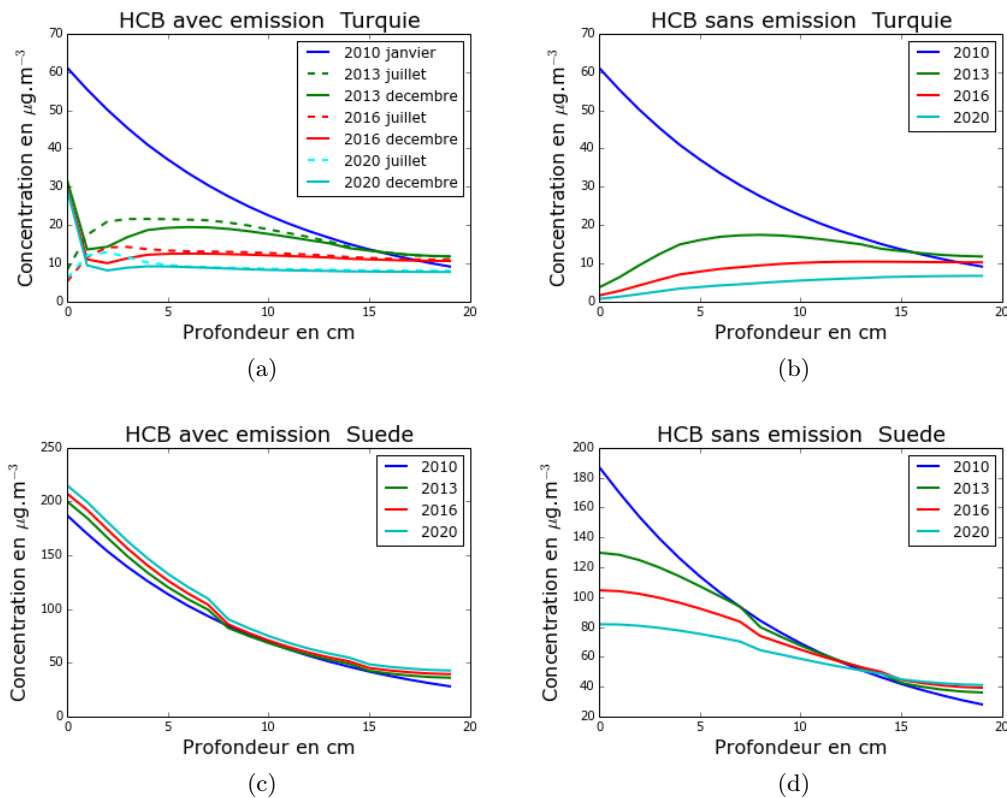


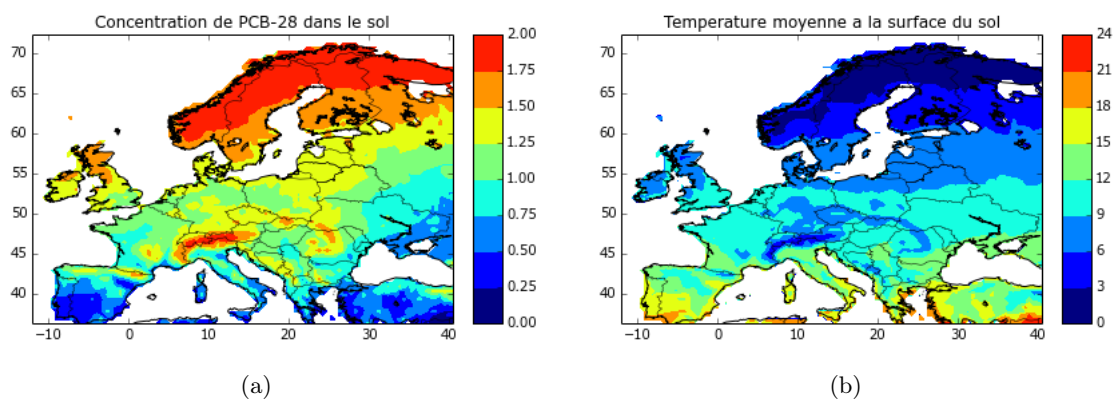
FIGURE 5.33 – Profil de concentration de BaP dans le sol.

Quant à la concentration dans le sol dans le cas du scénario sans émission, elle suit un profil du même type à l'exception de la première couche qui ne se charge plus en raison de l'absence de réémissions anthropiques.

A travers cette analyse, on se rend compte que le profil dans le sol peut évoluer de diverses manières selon les propriétés des POPs et selon les scénarios d'émission. Cette analyse justifie donc le choix d'un modèle multi-couches qui permet de mieux représenter les variations dans le sol et les conséquences sur l'atmosphère.

FIGURE 5.34 – Profil de concentration de HCB dans le sol (en $\mu\text{g.m}^{-3}$).

Enfin, afin de comprendre la dispersion des POPs à travers l'Europe, nous avons tracé (figure 5.35a) la distribution de la concentration moyenne de PCB-28 dans les sols à la fin de la simulation sans émission. On rappelle que par manque de données, la concentration initiale de PCB-28 dans les sols a été répartie de façon uniforme dans toute l'Europe. La concentration est inférieure à la concentration initiale ($2,6 \mu\text{g.m}^{-3}$) en raison de la dégradation ayant eu lieu pendant 10 ans. On observe surtout une corrélation très forte entre la concentration dans le sol et la température à la surface du sol (figure 5.35b). Les POPs volatils se déplacent depuis les zones chaudes où ils sont réémis vers les zones froides où ils s'accumulent car la température ne leur permet pas de se réémettre.

FIGURE 5.35 – Concentration de PCB28 dans le sol au bout de 10 ans avec le scénario sans émission (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) et température moyenne annuelle à la surface du sol (en $^{\circ}\text{C}$).

5.8 Dispersion à partir d'un sol contaminé

Un dernier test purement théorique a été réalisé : il s'agit d'étudier le devenir des POPs à partir d'une zone contaminée. L'objectif est multiple. Tout d'abord, il a pour but d'étudier les processus de réémissions et la dispersion atmosphérique qui s'ensuit. Ensuite, ce test ne visant pas à évaluer des ordres de grandeur de concentration, il est possible de prendre les mêmes concentrations initiales pour les différents POPs de l'étude, ce qui autorise une comparaison stricte des comportements des polluants. Enfin, ces tests pourront confirmer ou infirmer certaines des explications émises précédemment.

Pour cette simulation, nous avons donc supprimé les émissions et fixé des conditions limites nulles. Les seules sources du système consistent en des conditions initiales localisées.

Le test consiste à considérer une contamination initiale ($100 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans tout le sol) du sol du Sud de l'Europe (régions de latitude inférieure à 44°Nord). L'atmosphère est vierge de tout POP au début de la simulation et les conditions limites sont nulles, c'est-à-dire qu'il n'y a aucun apport extérieur durant toute la simulation. L'objectif est d'étudier la volatilisation des différents POPs et leur transport subséquent dans l'atmosphère.

La figure 5.36 montre la concentration européenne moyenne dans l'air et à la surface du sol pour les quatre polluants. On constate que la concentration atmosphérique est la plus importante pour le HCB et le lindane, qui sont les polluants les plus volatils et les moins liés à la matière organique. La concentration de PCB-28 est plus faible mais suit la même évolution. Enfin on observe sur la figure 5.36b que la concentration de BaP est beaucoup plus faible (4 ordres de grandeur de moins que les 3 autres POPs). De plus elle suit une variation contraire à celle des trois autres POPs : elle est plus élevée en hiver qu'en été. Les réémissions de BaP ne semblent donc pas corrélées avec la température. En revanche, dans la partie 3.4.2 on a vu qu'elles sont corrélées au contenu en eau dans le sol.

La concentration moyenne sur l'Europe dans le sol diminue pour tous les polluants car on n'a pas d'apport atmosphérique autre que celui qui vient initialement du sol. La diminution est la plus forte pour le lindane qui est le polluant le moins persistant (voir Annexe B). Le HCB et le PCB-28 ont à peu près le même taux de dégradation dans le sol (le HCB étant même un peu plus persistant) et pourtant la concentration de HCB décroît davantage. Ceci s'explique par les réémissions qui sont un autre terme de perte pour le sol. Cette explication est encore plus visible pour le BaP qui est moins persistant que ces deux polluants mais dont la concentration diminue moins en raison du très faible taux de réémissions.

Afin d'estimer le transport des POPs dans l'atmosphère, on a tracé sur la figure 5.37 l'évolution de la concentration moyenne de lindane dans l'air et à la surface du sol à différentes latitudes. On constate que la concentration augmente en été et diminue ensuite en hiver, ce qui confirme l'impact des réémissions. De plus, la concentration est de plus en plus faible à mesure que la latitude augmente, traduisant ainsi la perte de polluants dans l'atmosphère par dépôt humide ou dégradation. La concentration dans le sol, initialement nulle, augmente jusqu'en été puis diminue à la latitude 44°N . On observe là aussi que la concentration diminue quand la latitude augmente.

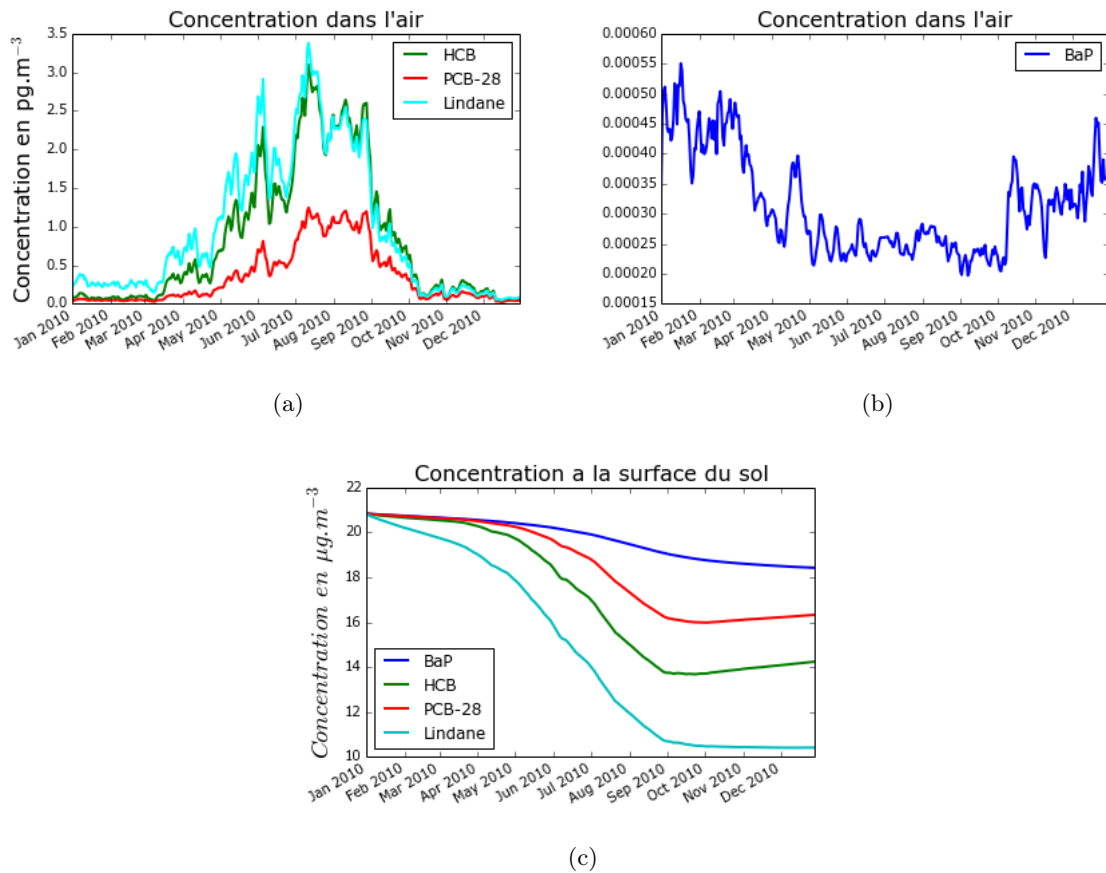


FIGURE 5.36 – Évolution temporelle de la concentration moyenne sur l'Europe dans l'air (en pg.m^{-3}) et à la surface du sol (en $\mu\text{g.m}^{-3}$).

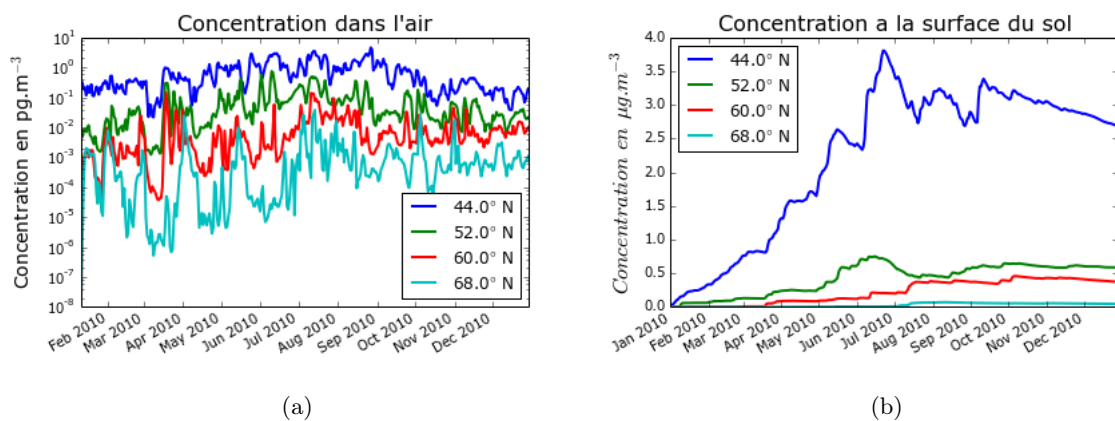


FIGURE 5.37 – Évolution temporelle de la concentration de lindane dans l'air (en pg.m^{-3}) et à la surface du sol (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) à différentes latitudes.

Afin de mieux observer la dispersion spatiale des polluants, une carte de la concentration dans le sol d'Europe a été tracée. Le choix de représenter le sol plutôt que l'atmosphère est justifié par le caractère éphémère des POPs dans l'atmosphère du fait des différents dépôts et du vent tandis que l'évolution dans le sol est plus lente et est donc potentiellement un meilleur indicateur de mesure de la dispersion. La figure 5.38 représente ainsi la différence de concentration entre le début et la fin de la simulation. Une échelle de couleur différente pour le BaP a été intentionnellement sélectionnée pour insister sur le fait que les ordres de grandeur sont différents pour ce polluant alors que la même échelle est utilisée pour les trois autres POPs. On constate tout d'abord la nette frontière entre la zone initialement contaminée et le reste de l'Europe. La concentration a diminué dans cette zone tandis qu'elle a augmenté ailleurs. La concentration a le plus diminué dans les zones déjà identifiées comme sources de réémissions (Sud de l'Espagne et centre de la Turquie notamment). L'augmentation de la concentration au nord de la zone contaminée semble davantage corrélée à la proximité de cette zone. La mer Noire semble un obstacle à la dispersion des POPs réémis en Turquie. Ceci est peut-être dû aux dépôts sur la mer ou aux conditions météorologiques. Le BaP a très peu migré en raison de sa forte affinité à la matière organique, la concentration moyenne à la surface du sol au nord de la zone contaminée étant de $1.10^{-4} \mu\text{g.m}^{-3}$ à l'issue de la simulation contre 0,23, 0,5 et 0,58 respectivement pour le PCB-28, le lindane et le HCB. Bien que les réémissions dans l'air soient similaires pour ces deux derniers POPs, la concentration du lindane est plus faible en raison de sa moindre persistance. La concentration plus faible de PCB-28 s'explique par ses réémissions plus faibles. On peut enfin remarquer une fois de plus l'accumulation dans les montagnes. En effet, les Pyrénées subissent une baisse plus faible de la concentration et voient même leur concentration de HCB augmenter.

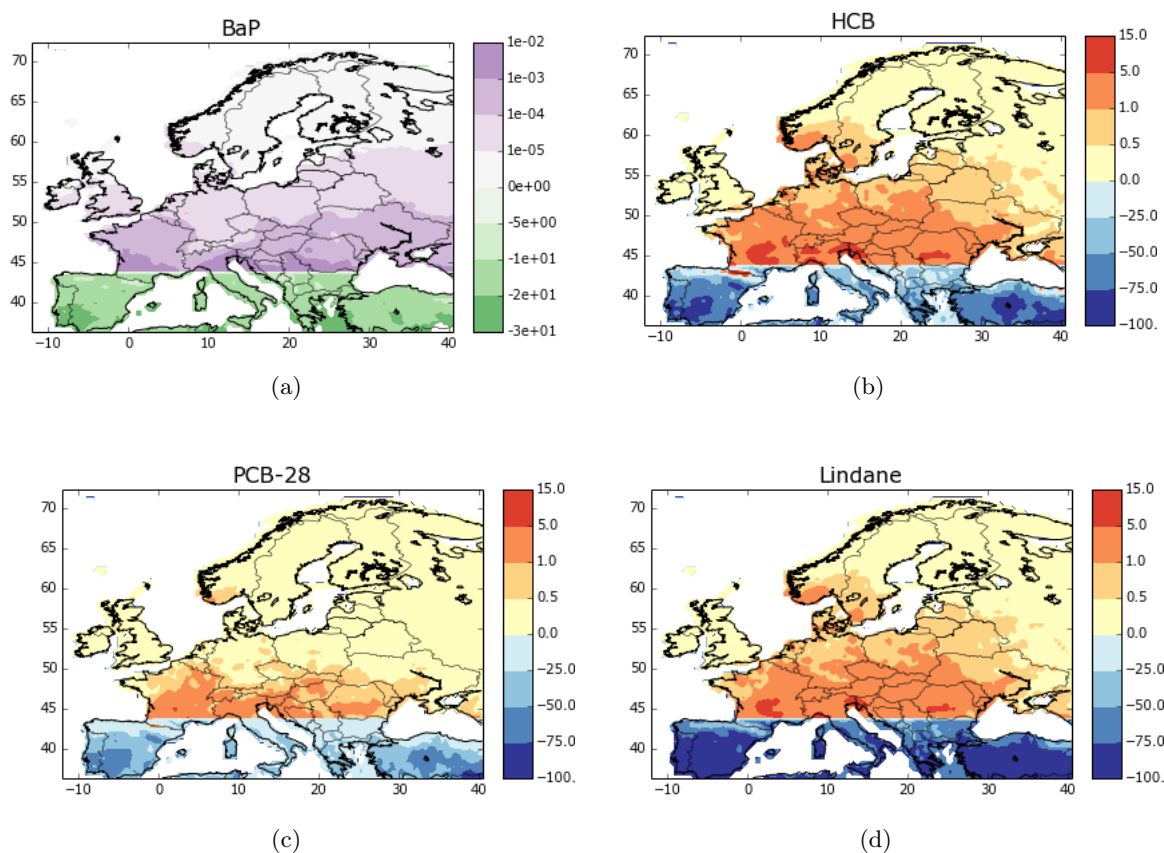


FIGURE 5.38 – Différence de concentration (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) dans la première couche de sol entre la fin et le début de la simulation.

Conclusion

La première partie des résultats de ce chapitre a concerné l'évaluation du modèle multi-milieux, évaluation effectuée via une comparaison des concentrations atmosphériques simulées à des mesures expérimentales. Les résultats du modèle sont du même ordre de grandeur que les observations. Cependant, on observe une sous-estimation du modèle sauf pour le BaP. Ce biais peut être dû à l'incertitude sur les émissions et les conditions aux limites, et au stockage peut-être trop important dans les sols en raison d'une vitesse de dépôt trop élevée. La variation saisonnière n'est pas très bien représentée. Ceci peut s'expliquer par la dynamique temporelle des émissions et des conditions aux limites non représentée, excepté pour le BaP.

Dans un deuxième temps, une comparaison entre le modèle atmosphérique seul et le modèle atmosphérique couplé à un modèle de sol a permis de mettre en avant l'impact du sol sur les concentrations atmosphériques. Celles-ci sont peu sensibles à la prise en compte ou non du sol dans le cas de polluants très attachés à la matière organique comme le BaP. En revanche, pour les autres POPs considérés dans cette étude (i.e. le HCB, le PCB-28 et le lindane) une augmentation de la concentration dans l'air est observée en été quand le modèle atmosphérique est couplé à un modèle de sol. Cette augmentation est amplifiée lorsque l'on considère un modèle de sol multi-couches. Le choix d'utiliser un modèle de sol multi-couches permettant de mieux estimer le profil de concentration dans le sol apparaît donc pertinent.

Une analyse du comportement du modèle a été conduite afin de mieux comprendre les différents processus liés au transport dans l'environnement et aux échanges entre le sol et l'atmosphère. Cette analyse a mis en évidence l'importance des conditions initiales dans le sol pour les polluants volatils car elles ont un impact sur la quantité de polluants réémis. Les conditions limites ont également une influence non négligeable sur les concentrations atmosphériques, notamment pour les polluants les plus persistants. Pour le BaP, la concentration atmosphérique est majoritairement gouvernée par les émissions anthropiques.

On a aussi mis en évidence le transfert des POPs des zones chaudes vers les zones froides. En premier lieu, la dégradation est favorisée par la température. Les sols des zones chaudes se déchargent donc plus vite. De plus, les réémissions sont favorisées par les fortes températures. On observe donc une évolution des profils dans le sol différenciée selon les régions. Certaines ont un profil très raide correspondant à une accumulation de polluants à la surface du sol tandis que d'autres deviennent plus homogènes en raison des réémissions qui déchargent la première couche de sol.

Conclusion et perspectives

Cette thèse a eu pour objectif l'étude du couplage entre un modèle atmosphérique de chimie-transport et un modèle de sol, modèles dédiés aux polluants organiques persistants. Le but était notamment de développer un modèle de sol à plusieurs couches permettant a priori de mieux estimer les échanges gazeux ayant lieu entre l'atmosphère et la surface, échanges qui peuvent avoir une grande importance dans le devenir des polluants à long terme.

Les POPs recouvrent un très grand nombre de polluants ayant des comportements contrastés dans les différents milieux. Une sélection de 4 POPs a donc été réalisée en fonction de leurs propriétés : le Benzo[a]Pyrène a été choisi pour sa grande affinité à la matière organique et parce qu'il est présent dans l'atmosphère majoritairement sous forme particulaire. L'Hexachlorobenzène est un polluant sujet au transport transfrontière en raison de sa grande volatilité et de sa persistance. Le PCB-28 est un polluant présent dans les deux phases (gazeuse et particulaire) dans l'air et relativement persistant. Enfin, le Lindane est plus soluble et moins persistant que les autres POPs considérés.

Développement d'un modèle multi-couches pour évaluer le transport des POPs dans le sol

Dans une première partie, mon travail a consisté à développer un modèle de sol unidimensionnel. Les POPs ayant une très forte affinité à la matière organique, ils migrent très lentement dans le sol sous l'effet de la diffusion gazeuse ou de l'advection liée à la percolation. En revanche, l'action de divers organismes dans le sol, appelée bioturbation, modifie la structure du sol en redistribuant les particules. La prise en compte de ce phénomène dans le modèle a permis de mieux représenter le profil de concentration des POPs observé régulièrement dans le sol. Une évaluation du modèle a été réalisée en comparant les résultats de nos simulations à des profils de sol observés. Ce type d'évaluation n'est pas aisé car les sols sont souvent perturbés par l'activité de l'homme et il est difficile de retrouver l'historique des dépôts menant à l'état de pollution d'un sol à un instant donné. Il faut donc chercher des sols non perturbés et ayant atteint un état d'équilibre. Malgré ces difficultés, un jeu de données a été trouvé et la comparaison des résultats de notre modèle à ces données s'est avérée plutôt satisfaisante. Il pourrait toutefois être intéressant de trouver des études de terrain ou en laboratoire pour évaluer notre modèle dans des conditions dynamiques et sur des échelles de temps plus courtes. Cela permettrait de savoir s'il parvient à reproduire les variations diurnes de concentration dues aux conditions météorologiques (pluie et température).

Un travail sur la profondeur d'enfouissement a ensuite été mené dans le but de déterminer l'épaisseur de sol dans laquelle la majeure partie des POPs sont présents. Cette profondeur varie entre 4 et 20 cm pour l'ensemble des POPs et dépend principalement de deux propriétés physico-chimiques des POPs considérés (et essentiellement de la première) : le taux de dégradation et le coefficient de partition eau-sol. En effet, plus un polluant est persistant et/ou soluble, plus il a la possibilité de migrer dans le sol. En revanche, les propriétés du sol et les conditions météorologiques ne semblent pas avoir d'impact sur cette profondeur d'enfouissement. On déduit de cette étude qu'il n'est pas nécessaire de considérer un sol de plus de 20 cm de profondeur pour étudier les échanges entre le sol et l'atmosphère.

Sensibilité des réémissions aux différents paramètres du modèle de sol

Diverses études de sensibilité ont ensuite été entreprises afin de mieux comprendre le comportement des différents POPs dans le sol et d'identifier les facteurs clés influençant la détermination des réémissions depuis le sol vers l'atmosphère. Une première étude a visé à déterminer la contribution relative des différents processus à la répartition des POPs dans le sol. On constate un comportement assez contrasté selon les POPs considérés. Le BaP, très peu sensible aux réémissions et au transport par advection, semble complètement gouverné par la dégradation. Au contraire, ce sont les réémissions qui ont la plus grande influence sur la concentration de HCB dans le sol. Pour les deux autres POPs, les résultats sont plus nuancés : si la concentration moyenne et la concentration à 20 cm de la surface sont principalement influencées par la dégradation, la concentration à la surface dépend des réémissions, de la dégradation mais aussi de la bioturbation (pour le PCB-28).

Une analyse de sensibilité locale et a alors été conduite en faisant varier un à un les paramètres du modèle de sol. Certains paramètres (vitesse d'advection, densité du sol), permettant d'estimer le transport des POPs dans la phase liquide, semblent avoir une très faible influence sur la concentration de tous les POPs considérés en raison de leur caractère hydrophobe. Les polluants très liés à la matière organique comme le BaP sont les plus sensibles à la variation du coefficient de bioturbation qui est le seul moyen de migrer de ce type de polluant. Au contraire, les polluants volatils sont très sensibles à la variation des paramètres déterminant la partition dans le sol et donc la quantité de polluants potentiellement réémise dans l'atmosphère.

Une deuxième analyse de sensibilité a été menée par la suite. Cette étude a été entreprise en vue du couplage entre le modèle de sol et le modèle atmosphérique. Son objectif était de déterminer les paramètres ayant une grande influence sur les réémissions depuis le sol vers l'atmosphère, afin de fixer des priorités pour représenter du mieux possible les échanges entre ces deux milieux. Une analyse globale utilisant la méthode EFAST a été choisie. Les coefficients déterminant l'équilibre entre les différentes phases du sol semblent avoir une grande influence sur la détermination des réémissions. L'incertitude liée à ces paramètres est la cause d'un manque de connaissances sur les propriétés physico-chimiques des POPs. L'amélioration des modèles multi-milieux passe donc par une meilleure compréhension de ces propriétés. La température semble jouer un grand rôle dans la détermination des réémissions car elle influe sur un certain nombre de propriétés comme la dégradation dans les sols ou l'équilibre des POPs entre la phase liquide et la phase gazeuse. En outre, les réémissions semblent sensibles, à un moindre degré, au contenu en matière organique dans les sols et au contenu en eau dans le sol à l'échelle Européenne.

Évaluation du modèle multi-milieux

Après avoir évalué et analysé notre modèle de sol multi-couches, nous avons développé un modèle multi-milieux permettant de simuler le devenir des POPs dans l'environnement. Un travail de couplage a été accompli entre le modèle atmosphérique Polair3D-POP, le modèle de sol développé durant cette thèse et un modèle de végétation simplifié. Ce modèle couplé a été dans un premier temps évalué par comparaison à des mesures dans l'air au niveau de stations du réseau EMEP. Le nombre réduit de stations, surtout au Sud et à l'Est de l'Europe, rend une validation impossible. Cependant, la comparaison au niveau des stations disponibles permet de dire que le modèle sous-estime de manière générale les concentrations mesurées bien que les ordres de grandeur soient respectés. La variation saisonnière est moins marquée dans nos résultats que dans les observations. Ceci peut s'expliquer par le manque de données de concentration aux frontières du domaine, données importantes surtout pour les POPs ayant une longue durée de vie. Une autre raison de cette mauvaise reproduction de la variation temporelle est que les émissions sont données en valeur brute annuelle et que par manque d'informations, nous les avons distribuées uniformément sur l'année. Afin d'améliorer la représentativité du modèle, il apparaît donc nécessaire d'affiner les estimations en ce qui concerne les conditions aux limites et les émissions.

Plusieurs choix s'offrent à nous pour traiter les conditions aux limites : tout d'abord, en partant du principe que les conditions limites affectent avant tout les zones proches de ces bords, on pourrait réaliser une première simulation à plus grande échelle afin d'obtenir des valeurs de concentration aux limites plus réalistes sur le domaine actuel. De par le caractère transfrontière des POPs, il apparaîtrait également très intéressant de considérer un domaine hémisphérique (voire global), ce qui permettrait de supprimer le problème des conditions limites latérales. En revanche, cela engendrerait une augmentation de la quantité de données nécessaires.

De plus, il est difficile d'estimer si la prise en compte de notre modèle de sol multi-couches induit une sous-estimation ou une surestimation des réémissions. Il serait par conséquent très utile de confronter nos résultats à des études sur le terrain ou en laboratoire consistant en la mesure de flux de réémissions. On pourrait ainsi comparer les modèles à une ou plusieurs couches à ces observations pour évaluer la méthode de calcul des réémissions utilisée dans notre modèle. Cette comparaison serait aussi l'occasion de tester notre modèle dans différentes conditions météorologiques, notamment lorsque le sol est sec. En effet, Garcia et al. (2014) suggèrent une diminution potentielle des réémissions pendant la phase d'assèchement du sol. Un approfondissement de la modélisation des échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère pourrait donc être entrepris afin de mieux évaluer l'influence de la vitesse d'échange gazeux sur la dynamique des POPs entre le sol et l'atmosphère. Pour cela, on pourrait mener une étude de sensibilité comparant différents modèles de dépôts.

Impact des réémissions sur le devenir des POPs dans l'environnement

Un objectif majeur de cette thèse était de mesurer l'impact de l'utilisation d'un modèle de sol complexe sur la détermination de la concentration atmosphérique. Nous avons par conséquent effectué une comparaison entre le modèle atmosphérique non couplé, le modèle atmosphérique couplé à un modèle de sol à une couche et le modèle couplé à notre modèle de sol multi-couches. Pour le BaP, les échanges gazeux sont dirigés depuis l'atmosphère vers le sol et sont négligeables en comparaison des flux de dépôts particuliers. Le sol n'a donc que très peu d'influence sur la concentration dans l'air pour les polluants très peu volatils et ayant une très forte affinité pour la matière organique. Le couplage ne semble par conséquent pas nécessaire pour estimer la concentration dans l'air de tels polluants. En revanche, pour des POPs plus volatils et plus solubles, les valeurs de concentration dans l'air peuvent être considérablement modifiées par les échanges avec le sol. Ces modifications sont amplifiées lorsque l'on considère le modèle de sol multi-couches et sont observées essentiellement durant la période estivale pendant laquelle les réémissions sont les plus fortes. L'utilisation d'un modèle de sol multi-couches sera de plus en plus pertinent à l'avenir, dans un contexte de régulation : si les émissions diminuent, alors le sol aura une influence croissante sur la concentration atmosphérique, comme on a pu le voir à travers les simulations sur 10 ans.

Pour ce type de POPs interagissant entre le sol et l'atmosphère, on constate que les conditions initiales dans le sol ont une influence non négligeable dans l'évaluation des réémissions. Ainsi, une concentration moyenne dans le sol sous-estimée peut mener à une inversion du flux gazeux, un dépôt au lieu de réémissions. De même, distribuer de façon uniforme les POPs dans les sols, hypothèse non réaliste étant donné les propriétés de ces polluants, conduit à une sous-estimation des réémissions. Pour pallier ce problème, on pourrait souhaiter une simulation sur les dernières décennies afin de représenter l'historique des émissions et des dépôts pour obtenir des concentrations dans le sol. Toutefois, cette approche est peu réaliste en raison de la difficulté d'obtenir des données, notamment concernant les émissions, sur plusieurs dizaines d'années. Une autre approche consisterait à utiliser les résultats d'un scénario à forçage (conditions limites et émissions) constant comme entrepris dans le dernier chapitre de cette thèse. Néanmoins, ce forçage n'étant pas réaliste, les concentrations simulées dans le sol ne le seraient pas non plus. Les méthodes uniquement basées sur les simulations paraissent donc limitées pour estimer les profils de concentration dans les sols. Il serait par conséquent intéressant de se tourner vers les données

expérimentales, en essayant de développer un réseau de données de sol. Les conditions initiales seraient alors davantage réalistes. A travers le test sur la dispersion à partir d'une zone contaminée, on a pu exhiber les différences de comportement entre les polluants. L'équilibre entre les phases liquide, gazeuse et solide dans le sol et le taux de dégradation influent notamment sur les contaminations et la dispersion des POPs dans l'environnement.

Pistes d'amélioration du modèle

Mon travail a porté principalement sur un des aspects du devenir des POPs dans l'environnement, à savoir l'amélioration du transport dans le sol et la prise en compte des échanges entre le sol et l'atmosphère. Il s'agit d'une étape importante car c'est un processus dominant pour le devenir de certains POPs. Néanmoins, de nombreuses autres pistes d'amélioration du modèle existent.

Tout d'abord, il serait important d'améliorer le modèle pour les étendues d'eau (zones cotières, lacs). En effet, même si les POPs sont plutôt hydrophobes, ils peuvent être déposés au-dessus de la mer et transportés par les courants marins. Une étude sur les échanges gazeux entre les surfaces aquatiques et l'atmosphère permettrait d'ajouter ce phénomène que nous avons négligé dans notre étude. Au-delà des mers et des océans, on pourrait développer des échanges entre les eaux de surface et le sol ou la végétation, avec notamment la prise en compte des processus de ruissellement vers les rivières ou de la contamination des cultures et des sols par irrigation.

Le modèle de végétation devrait également faire l'objet de développements. En effet, l'alimentation est le principal mode d'exposition humaine à de nombreux POPs et il apparaît donc primordial de pouvoir évaluer de manière relativement fiable la concentration dans la végétation. Il serait tout d'abord propice de tester différentes méthodes de calcul de la vitesse de dépôt. En effet, les paramétrisations utilisées dans notre étude sont empiriques et nécessiteraient une confrontation avec d'autres travaux, au moins pour quantifier la variabilité des apports aux végétaux due à ces processus de dépôt. Le taux de dégradation dans les plantes, source d'incertitude (Fantke and Juraske, 2013), pourrait aussi être déterminé de façon plus précise. Bien que le prélèvement racinaire soit peu significatif en raison du caractère hydrophobe des POPs, il serait opportun de tester des modèles plus récents que celui consistant à utiliser du facteur de concentration du flux transpiratoire (voir Takaki et al., 2014 pour une comparaison de tels modèles). En outre, des processus comme la croissance de la végétation au cours de l'année, la défoliation, la récolte et le transfert vers les produits comestibles pourraient être ajoutés au modèle afin de pouvoir estimer leur contamination. Enfin, l'utilisation des terres peut avoir une influence sur la volatilisation des POPs. Par exemple, il serait intéressant de considérer les périodes de labour qui induisent un mélange du sol et modifient les échanges gazeux entre les terres agricoles et l'atmosphère (Komprda et al., 2013).

Considérer la pollution en milieu urbain est une autre piste d'amélioration du modèle. En effet, on a constaté que le PCB-28 était fortement émis dans les grandes capitales européennes. Le dépôt en milieu urbain, potentiellement différent de celui sur le sol nu, pourrait donc être pris en compte dans le modèle.

Bibliographie

- Aas, W. and Breivik, K. : Heavy metals and POP measurements, Tech. Rep. 3/2012, MSC-E&CCC, Norway, 2012.
- Abraham, M. H., Andonian-Haftvan, J., Whiting, G. S., Leo, A., and Taft, R. S. : Hydrogen bonding. Part 34. The factors that influence the solubility of gases and vapours in water at 298 K, and a new method for its determination, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pp. 1777–1791, 1994a.
- Abraham, M. H., Chadha, H. S., Whiting, G. S., and Mitchell, R. C. : Hydrogen bonding. 32. An analysis of water-octanol and water-alkane partitioning and the $\Delta\log p$ parameter of seiler, *Journal of pharmaceutical sciences*, 83, 1085–1100, 1994b.
- Anderson, P. and Hites, R. : OH radical reactions : the major pathway for polychlorinated biphenyls from the atmosphere, *Environmental science & technology*, 30, 1756–1763, 1996.
- Axelman, J. and Broman, D. : Budget calculations for polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Northern Hemisphere-a single-box approach, *Tellus B*, 53, 235–259, 2001.
- Backe, C., Cousins, I. T., and Larsson, P. : PCB in soils and estimated soil–air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden, *Environmental Pollution*, 128, 59–72, 2004.
- Baes, C. and Sharp, R. : A proposal for estimation of soil leaching and leaching constants for use in assessment models, *Journal of Environmental Quality*, 12, 17–28, 1983.
- Baldocchi, D., Hicks, B., and Camara, P. : A canopy stomatal resistance model for gaseous deposition to vegetated surfaces, *Atmospheric Environment*, 21, 91–101s, 1987.
- Bamford, H. A., Poster, D. L., and Baker, J. E. : Henry’s law constants of polychlorinated biphenyl congeners and their variation with temperature, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45, 1069–1074, 2000.
- Barber, J., Thomas, G., Kerstiens, G., and Jones, K. : Current issues and uncertainties in the measurement and modelling of air-vegetation exchange and within-plant processing of POPs, *Environmental Science & Technology*, 128, 99–138, 2004.
- Barber, J. L., Sweetman, A. J., Van Wijk, D., and Jones, K. C. : Hexachlorobenzene in the global environment : emissions, levels, distribution, trends and processes, *Science of the Total Environment*, 349, 1–44, 2005.
- Benedict, J. B. : Downslope soil movement in a Colorado alpine region : rates, processes, and climatic significance, *Arctic and Alpine Research*, pp. 165–226, 1970.
- Bennett, D. H., McKone, T. E., Matthies, M., and Kastenbergh, W. E. : General formulation of characteristic travel distance for semivolatile organic chemicals in a multimedia environment, *Environmental science & technology*, 32, 4023–4030, 1998.

- Bidleman, T. F. and McConnell, L. L. : A review of field experiments to determine air-water gas exchange of persistent organic pollutants, *Science of the total environment*, 159, 101–117, 1995.
- Bossew, P. and Kirchner, G. : Modelling the vertical distribution of radionuclides in soil. Part 1 : the convection–dispersion equation revisited, *Journal of environmental radioactivity*, 73, 127–150, 2004.
- Boutahar, J. : Réduction de modèles de qualité de l'air pour les études d'impact à l'échelle européenne, Ph.D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2004.
- Bozlaker, A., Muezzinoglu, A., and Odabasi, M. : Processes affecting the movement of organochlorine pesticides (OCPs) between soil and air in an industrial site in Turkey, *Chemosphere*, 77, 1168–1176, 2009.
- Brandes, L., Den Hollander, H., and Van de Meent, D. : SimpleBox 2.0 : a nested multimedia fate model for evaluating the environmental fate of chemicals, RIVM Rapport 719101029, 1996.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J., and Jones, K. : Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—a mass balance approach. 2. Emissions, *Science of the Total Environment*, 290, 199–224, 2002.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., and Jones, K. C. : Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—A mass balance approach : 3. An update, *Science of the Total Environment*, 377, 296–307, 2007.
- Briggs, G., Bromilow, R., and Evans, A. : Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionized chemicals by barley, *Phys. Scripta*, 13, 495–504, 1982.
- Bromilow, R. H. and Chamberlain, K. : Principles governing uptake and transport of chemicals, Lewis Publishers : London, 1995.
- Brook, J. R., Zhang, L., Di-Giovanni, F., and Padro, J. : Description and evaluation of a model of deposition velocities for routine estimates of air pollutant dry deposition over North America. : Part I : model development, *Atmospheric Environment*, 33, 5037–5051, 1999.
- Brooks, R. and Corey, T. : Hydraulic properties of porous media, 1964.
- Brubaker, W. and Hites, R. : Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans : gas-phase hydroxyl radical reactions and related atmospheric removal, *Environmental science & technology*, 31, 1805–1810, 1997.
- Businger, J. A., Wyngaard, J. C., Izumi, Y., and Bradley, E. F. : Flux-profile relationships in the atmospheric surface layer, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 28, 181–189, 1971.
- Calvet, R. : Adsorption of organic chemicals in soils., *Environmental health perspectives*, 83, 145, 1989.
- Chen, J., Quan, X., Yan, Y., Yang, F., and Peijnenburg, W. : Quantitative structure-property relationship studies on the direct photolysis of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosol, *Chemosphere*, 42, 263–270, 2001.
- Cousins, I. T., Beck, A. J., and Jones, K. C. : A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air–soil interface, *Science of the Total Environment*, 228, 5–24, 1999a.

- Cousins, I. T., Mackay, D., and Jones, K. C. : Measuring and modelling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soils. II : Model development, *Chemosphere*, 39, 2519–2534, 1999b.
- Cousins, I. T., Mackay, D., and Jones, K. C. : Measuring and modelling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soils. II : Model development, *Chemosphere*, 39, 2519–2534, 1999c.
- Cukier, R., Fortuin, C., Shuler, K. E., Petschek, A., and Schaibly, J. : Study of the sensitivity of coupled reaction systems to uncertainties in rate coefficients. I Theory, *The Journal of Chemical Physics*, 59, 3873, 1973.
- Dalla Valle, M., Dachs, J., Sweetman, A. J., and Jones, K. C. : Maximum reservoir capacity of vegetation for persistent organic pollutants : Implications for global cycling, *Global biogeochemical cycles*, 18, GB4032, 2004.
- Dalla Valle, M., Jurado, E., Dachs, J., Sweetman, A. J., and Jones, K. C. : The maximum reservoir capacity of soils for persistent organic pollutants : implications for global cycling, *Environmental Pollution*, 134, 153–164, 2005.
- Davie-Martin, C. L., Hageman, K. J., and Chin, Y.-P. : An improved screening tool for predicting volatilization of pesticides applied to soils, *Environmental science & technology*, 47, 868–876, 2012.
- Debruyne, L. L. and Conacher, A. : The bioturbation activity of ants in agricultural and naturally vegetated habitats in semiarid environments, *Soil Research*, 32, 555–570, 1994.
- Debry, E. : Modélisation et simulation numérique de la dynamique des aérosols atmosphériques, Ph.D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2004.
- Den Hollander, H., Van Eijkeren, J., and Van de Meent, D. : SimpleBox 3.0 : multimedia mass balance model for evaluating the fate of chemicals in the environment, Bilthoven (NL) : National Institute for Public Health and the Environment (RIVM). Report, 601200003, 2004.
- Donatelli, M., Wösten, J., and Belocchi, G. : Methods to evaluate pedotransfer functions, *Developments in Soil Science*, 30, 357–411, 2004.
- Duarte-Davidson, R., Sewart, A., Alcock, R. E., Cousins, I., and Jones, K. C. : Exploring the balance between sources, deposition, and the environmental burden of PCDD/Fs in the UK terrestrial environment : an aid to identifying uncertainties and research needs, *Environmental science & technology*, 31, 1–11, 1996.
- EFSA : Opinion on a request from EFSA related to the default Q10 value used to describe the temperature effect on transformation rates of pesticides in soil1 Scientific Opinion of the Panel on Plant Protection Products and their Residues (PPR-Panel), *The EFSA Journal*, 622, 1–32, 2007.
- Elzein, A. and Balesdent, J. : Mechanistic simulation of vertical distribution of carbon concentrations and residence times in soils, *Soil Science Society of America Journal*, 59, 1328–1335, 1995.
- EMEP/MS-CW : Transboundary air pollution in Europe. Part 1 : Estimated dispersion of acidifying agents and of near surface ozone, Tech. Rep. 1/1996, EMEP/MS-CW, 1996.
- Fahey, K. : Cloud and fog processing of aerosols : modeling the evolution of atmospheric species in the aqueous phase, Ph.D. thesis, Carnegie Mellon University, 2003.

- Fantke, P. and Juraske, R. : Variability of pesticide dissipation half-lives in plants, *Environmental science & technology*, 47, 3548–3562, 2013.
- Farenhorst, A., Topp, E., Bowman, B., and Tomlin, A. : Earthworm burrowing and feeding activity and the potential for atrazine transport by preferential flow, *Soil Biology and Biochemistry*, 32, 479–488, 2000.
- Garcia, L., Bedos, C., Générumont, S., Benoit, P., Barriuso, E., and Cellier, P. : Modeling Pesticide Volatilization : Testing the Additional Effect of Gaseous Adsorption on Soil Solid Surfaces, *Environmental science & technology*, 48, 4991–4998, 2014.
- Ghose, A. K., Viswanadhan, V. N., and Wendoloski, J. J. : Prediction of hydrophobic (lipophilic) properties of small organic molecules using fragmental methods : an analysis of ALOGP and CLOGP methods, *The Journal of Physical Chemistry A*, 102, 3762–3772, 1998.
- Giller, K., Beare, M., Lavelle, P., Izac, A., and Swift, M. : Agricultural intensification, soil biodiversity and agroecosystem function, *Applied soil ecology*, 6, 3–16, 1997.
- Gobas, F. A. : A model for predicting the bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in aquatic food-webs : application to Lake Ontario, *Ecological Modelling*, 69, 1–17, 1993.
- Gouin, T., Mackay, D., Jones, K. C., Harner, T., and Meijer, S. N. : Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants, *Environmental Pollution*, 128, 139–148, 2004.
- Gouin, T., Armitage, J. M., Cousins, I. T., Muir, D. C., Ng, C. A., Reid, L., and Tao, S. : Influence of global climate change on chemical fate and bioaccumulation : The role of multimedia models, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32, 20–31, 2013.
- Gouy, V. : Contribution de la modélisation à la simulation du transfert des produits phytosanitaires de la parcelle agricole vers les eaux superficielles., Ph.D. thesis, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1993.
- Gusev, A., Mantseva, E., Shatalov, V., and Strukov, B. : Regional multicompartment model MSCE-POP, Tech. Rep. 5/2005, EMEP/MSCE-E, 2005.
- Hågvar, S. : The relevance of the Rio-Convention on biodiversity to conserving the biodiversity of soils, *Applied Soil Ecology*, 9, 1–7, 1998.
- Hansen, K., Christensen, J., Brandt, J., Frohn, L., and Geels, C. : Modelling atmospheric of α -hexachlorocyclohexane in the Northern Hemisphere using a 3-D dynamical model : DEHM-POP, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1125–1137, 2004.
- Harner, T. and Bidleman, T. F. : Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air, *Environmental Science & Technology*, 32, 1494–1502, 1998.
- Harrad, S. J., Sewart, A. P., Alcock, R., Boumphrey, R., Burnett, V., Duarte-Davidson, R., Halsall, C., Sanders, G., Waterhouse, K., Wild, S. R., et al. : Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment : sinks, sources and temporal trends, *Environmental Pollution*, 85, 131–146, 1994.
- Hauk, H., Umiauf, G., and M.S.McLachlan : Uptake of gaseous DDE in spruce needles, *Environmental science & technology*, 28, 2372–2379, 1994.
- Hillel, D. : Applications of soil physics, Academic press, 1980.

- Hollander, A., Baijens, I., Ragas, A., Huijbregts, M., and van de Meent, D. : Validation of predicted exponential concentration profiles of chemicals in soils, *Environmental Pollution*, 147, 757–763, 2007.
- Hornbuckle, K. C. and Eisenreich, S. J. : Dynamics of gaseous semivolatile organic compounds in a terrestrial ecosystem-effects of diurnal and seasonal climate variations, *Atmospheric Environment*, 30, 3935–3945, 1996.
- Horstmann, M. and McLachlan, M. S. : Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies, *Atmospheric Environment*, 32, 1799–1809, 1998.
- Huuskonen, J. : Prediction of soil sorption coefficient of a diverse set of organic chemicals from molecular structure, *Journal of chemical information and computer sciences*, 43, 1457–1462, 2003.
- Illerup, J., Nielsen, M., Winther, M., Mikkelsen, M., Hoffman, L., and P. Fauser, S. G. : Annual Danish emissions inventory report to UNECE. Inventories from the base year of the protocols to year 2003, Tech. rep., Ministry of Environment. National Environmental Research Institute, 2005.
- Jacobson, A. R., Dousset, S., Guichard, N., Baveye, P., and Andreux, F. : Diuron mobility through vineyard soils contaminated with copper, *Environmental Pollution*, 138, 250–259, 2005.
- Jantunen, L. M. and Bidleman, T. F. : Reversal of the air-water gas exchange direction of hexachlorocyclohexanes in the Bering and Chukchi Seas : 1993 versus 1988, *Environmental science & technology*, 29, 1081–1089, 1995.
- Jantunen, L. M. and Bidleman, T. F. : Henry's law constants for hexachlorobenzene, *p,p'*-DDE and components of technical chlordane and estimates of gas exchange for Lake Ontario, *Chemosphere*, 62, 1689–1696, 2006.
- Jones, K. C. and De Voogt, P. : Persistent organic pollutants (POPs) : state of the science, *Environmental Pollution*, 100, 209–221, 1999.
- Jones, R. J., Hiederer, R., Rusco, E., and Montanarella, L. : Estimating organic carbon in the soils of Europe for policy support, *European Journal of Soil Science*, 56, 655–671, 2005.
- Junge, C. and Suffet, I. : Fate of pollutants in the air and water environment, *Advances in environmental science and technology*, Wiley, New York, 1977.
- Jury, W., Spencer, W., and Farmer, W. : Behavior assessment model for trace organics in soil : I. Model description, *Journal of Environmental Quality*, 12, 558–564, 1983.
- Kerler, F. and Schönherr, J. : Permeation of lipophilic chemicals across plant cuticles ; prediction from partitioning coefficient and molar volume, *Archives of environmental contamination and toxicology (USA)*, 17, 7–12, 1988.
- Komprda, J., Komprdová, K., Sánka, M., Možný, M., and Nizzetto, L. : Influence of climate and land use change on spatially resolved volatilization of persistent organic pollutants (POPs) from background soils, *Environmental science & technology*, 47, 7052–7059, 2013.
- Kühne, R., Ebert, R.-U., and Schüürmann, G. : Estimation of Compartmental Half-lives of Organic Compounds—Structural Similarity versus EPI-Suite, *QSAR & Combinatorial Science*, 26, 542–549, 2007.

- Landry, D., Dousset, S., and Andreux, F. : Laboratory leaching studies of oryzalin and diuron through three undisturbed vineyard soil columns, *Chemosphere*, 54, 735–742, 2004.
- Landry, D., Dousset, S., and Andreux, F. : Leaching of oryzalin and diuron through undisturbed vineyard soil columns under outdoor conditions, *Chemosphere*, 62, 1736–1747, 2006.
- Lee, R. G., Hung, H., Mackay, D., and Jones, K. C. : Measurement and modeling of the diurnal cycling of atmospheric PCBs and PAHs, *Environmental science & technology*, 32, 2172–2179, 1998.
- Lemière, B. : Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes : applications dans un contexte d'évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau, vol. 300, BRGM (Editions), 2001.
- Lindfors, V., Joffre, S., and Damski, J. : Determination of the wet and dry deposition of sulphur and nitrogen compounds over the Baltic Sea using actual meteorological data, *Environmental science & technology*, 4, 1991.
- Loizeau, V., Ciffroy, P., Roustan, Y., and Musson-Genon, L. : Identification of sensitive parameters in the modeling of SVOC reemission processes from soil to atmosphere, *Science of the Total Environment*, 493, 419–431, 2014.
- Ma, J., Hung, H., Tian, C., and Kallenborn, R. : Revolatilization of persistent organic pollutants in the Arctic induced by climate change, *Nature Climate Change*, 1, 255–260, 2011.
- Mackay, D. : Finding fugacity feasible, *Environmental Science & Technology*, 13, 1218–1223, 1979.
- Mackay, D. : Multimedia environmental models : the fugacity approach, CRC press, 2001.
- Mackay, D., Shiu, W. Y., and Ma, K. C. : Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume II : polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins, and dibenzofurans, Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 1992. 597, 1992.
- Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson, S., and Cowan, C. E. : Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 1627–1637, 1996.
- Mallet, V. and Sportisse, B. : 3D Chemistry-Transport Model Polair3D : numerical issues, validation and automatic-differentiation strategy, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 1, 1371–1392, 2004.
- Mallet, V., Quélo, D., Sportisse, B., Ahmed de Biasi, M., Debry, É., Korsakissok, I., Wu, L., Roustan, Y., Sartelet, K., Tombette, M., and Foudhil, H. : Technical Note : The air quality modeling system Polyphemus, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5,479–5,487, 2007.
- Margni, M., Pennington, D. W., Bennett, D., and Jolliet, O. : Cyclic exchanges and level of coupling between environmental media : intermedia feedback in multimedia fate models, *Environmental science & technology*, 38, 5450–5457, 2004.
- Martellini, T., Giannoni, M., Lepri, L., Katsoyiannis, A., and Cincinelli, A. : One year intensive PM_{2.5} bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications, *Environmental Pollution*, 164, 252–258, 2012.

- McKone, T. and Bennett, D. : Chemical-specific representation of air-soil exchange and soil penetration in regional multimedia models, *Environmental science & technology*, 37, 3123–3132, 2003.
- McKone, T. E. : CalTOX, a multimedia total exposure model for hazardous-waste sites ; Part 1, Executive summary, Tech. rep., Lawrence Livermore National Lab., CA (United States), 1993.
- McKone, T. E. : Alternative modeling approaches for contaminant fate in soils : uncertainty, variability, and reliability, *Reliability Engineering & System Safety*, 54, 165–181, 1996.
- McLachlan, M., Welsch-Pausch, K., and J.Tolls : Field validation of a model of uptake of gaseous SOC in *Lolium multiflorum* (Rye grass), *Environmental science & technology*, 29, 1998–2004, 1995.
- McLachlan, M. S., Czub, G., and Wania, F. : The influence of vertical sorbed phase transport on the fate of organic chemicals in surface soils, *Environmental science & technology*, 36, 4860–4867, 2002.
- Meijer, S. N., Ockenden, W., Sweetman, A., Breivik, K., Grimalt, J. O., and Jones, K. C. : Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils : implications for sources and environmental processes, *Environmental science & technology*, 37, 667–672, 2003.
- Meylan, W. and Howard, P. : Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone, *Chemosphere*, 26, 2293–2299, 1993.
- Meylan, W. M. and Howard, P. H. : Bond contribution method for estimating Henry's law constants, *Environmental toxicology and chemistry*, 10, 1283–1293, 1991.
- Millington, R. and Quirk, J. : Permeability of porous solids, *Transactions of the Faraday Society*, 57, 1200–1207, 1961.
- Müller-Lemans, H. and van Dorp, F. : Bioturbation as a mechanism for radionuclide transport in soil : Relevance of earthworms, *Journal of Environmental Radioactivity*, 31, 7–20, 1996.
- Odabasi, M., Cetin, E., and Sofuoglu, A. : Determination of octanol–air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature : application to gas–particle partitioning in an urban atmosphere, *Atmospheric Environment*, 40, 6615–6625, 2006.
- Odziomek, K., Gajewicz, A., Haranczyk, M., and Puzyn, T. : Reliability of environmental fate modeling results for POPs based on various methods of determining the air/water partition coefficient ($\log K_{AW}$), *Atmospheric Environment*, 73, 177–184, 2013.
- Pacyna, J., Breivik, K., and Wania, F. : Final report for project POPCYCLING-Baltic, EU DGXII, Environment and Climate Program ENV4-CT96-0214. Available on CD-rom including technical report, the emission and environmental databases as well as the POPCYCLING-Baltic model. NILU, PO Box, 100, 1999.
- Panagos, P., Van Liedekerke, M., Jones, A., and Montanarella, L. : European Soil Data Centre : Response to European policy support and public data requirements, *Land Use Policy*, 29, 329–338, 2012.
- Panagos, P., Hiederer, R., Van Liedekerke, M., and Bampa, F. : Estimating soil organic carbon in Europe based on data collected through an European network, *Ecological Indicators*, 24, 439–450, 2013.

- Pekar, M. : Regional models LPMOD and ASIM. Algorithms, parametrization and results of application to Pb and Cd in Europe scale for 1990, Tech. Rep. 9/1996, MSC-E, 1996.
- Queguiner, S. : Modélisation couplée atmosphère-sol-végétation pour l'évaluation de l'impact des rejets atmosphériques des métaux lourds et des Polluants Organiques Persistants à l'échelle européenne, Ph.D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2008.
- Ray K. Linsley, Max Adam Kohler, J. L. H. P. : Hydrology for Engineers (McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering), McGraw-Hill Companies, URL <http://researchbooks.org/0070379564>, 1982.
- Riederer, M. : Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere system : discussion of a fugacity-based model, *Environmental science & technology*, 24, 829–837, 1990.
- Rodriguez, M. D. : The bioturbation transport of chemicals in surface soils, Ph.D. thesis, Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Chemical Engineering in The Department of Chemical Engineering by Maria D. Rodriguez BS, Universidad Simon Bolivar, 2006.
- Roselle, S. and Binkowski, F. : Cloud dynamics and chemistry, science algorithms of the EPA Models-3, Tech. Rep. EPA/600/R-99/030, EPA, 1999.
- Ruijgrok, W., Tieben, H., and Eisinga, P. : The dry deposition of particles to a forest canopy : A comparison of model and experimental results, *Atmospheric Environment*, 31, 399–415, 1997.
- Sabljić, A., Güsten, H., Verhaar, H., and Hermens, J. : QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of $\log K_{OC}$ vs. $\log K_{OW}$ correlations, *Chemosphere*, 31, 4489–4514, 1995.
- Sahsuar, L., Helm, P. A., Jantunen, L. M., and Bidleman, T. F. : Henry's law constants for α -, β -, and γ -hexachlorocyclohexanes (HCHs) as a function of temperature and revised estimates of gas exchange in Arctic regions, *Atmospheric Environment*, 37, 983–992, 2003.
- Salihoglu, G., Salihoglu, N. K., Aksoy, E., and Tasdemir, Y. : Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey, *Journal of Environmental Management*, 92, 724–732, 2011.
- Saltelli, A., Tarantola, S., and Chan, K.-S. : A quantitative model-independent method for global sensitivity analysis of model output, *Technometrics*, 41, 39–56, 1999.
- Saltelli, A., Chan, K., Scott, E. M., et al. : Sensitivity analysis, vol. 134, Wiley New York, 2000a.
- Saltelli, A., Tarantola, S., and Campolongo, F. : Sensitivity analysis as an ingredient of modeling, *Statistical Science*, pp. 377–395, 2000b.
- Scheringer, M. : Characterization of the environmental distribution behavior of organic chemicals by means of persistence and spatial range, *Environmental science & technology*, 31, 2891–2897, 1997.
- Scholtz, M. and Bidleman, T. : Modelling of the long term fate of pesticide residues in agricultural soils and their surface exchange with the atmosphere : Part I. Model description and evaluation, *Science of the total environment*, 368, 823–838, 2006.
- Scholtz, M., Voldner, E., McMillan, A., and Van Heyst, B. : A pesticide emission model (PEM) Part I : model development, *Atmospheric Environment*, 36, 5005–5013, 2002.

- Seuntjens, P., Steurbaut, W., and Vangronsveld, J. : Chain model for the impact analysis of contaminants in primary food products, Study report of the Belgian Science Policy, 70, 2006.
- Shampine, L. F. and Reichelt, M. W. : The matlab ode suite, SIAM journal on scientific computing, 18, 1–22, 1997.
- Shampine, L. F., Reichelt, M. W., and Kierzenka, J. A. : Solving index-1 DAEs in MATLAB and Simulink, SIAM review, 41, 538–552, 1999.
- Shatalov, V., Mantseva, E., Baart, A., Bartlett, P., Breivik, K., Christensen, J., Dutchak, S., Kalweitt, D., Farrett, R., Fedyunin, M., Gong, S., Hansen, K., Holoubek, I., Huang, P., Jones, K., Matthies, M., Petersen, G., Prevedouros, K., Pudykiewicz, J., Roemer, M., Salzmann, M., Sheringer, M., Stocker, J., Strukov, B., Suzuki, N., A.J., S., van de Meent, D., and Wegmann, F. : POP Model Intercomparison Study. Stage I : comparison of description of main processes determining POP behavior in various environmental compartments, Tech. rep., EMEP/MSC-E Technical Report 1/2004, Meteorological Synthesizing Centre-East, Moscow, 2004.
- Shatalov, V., Gusev, A., Dutchak, S., Rozovskaya, O., Vulykh, N., Aas, W., and Breivik, K. : Persistent organic pollutants in the environment, EMEP Status Report, 3, 2012.
- Sinkkonen, S. and Paasivirta, J. : Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling, Chemosphere, 40, 943–949, 2000.
- Slinn, W. : Some approximations for the wet and dry removal of particles and gases from the atmosphere, Water, Air, and Soil Pollution, 7, 513–543, 1977.
- Sportisse, B. : Pollution atmosphérique : des processus à la modélisation, Springer, 2008.
- Sportisse, B. and Bois, L. D. : Numerical and theoretical investigation of a simplified model for the parameterization of below-cloud scavenging by falling raindrops, Atmospheric Environment, 36, 5719–5727, 2002.
- Sudheer, K., Lakshmi, G., and Chaubey, I. : Application of a pseudo simulator to evaluate the sensitivity of parameters in complex watershed models, Environmental Modelling & Software, 26, 135–143, 2011.
- Sweetman, A. J. and Jones, K. C. : Declining PCB concentrations in the UK atmosphere : evidence and possible causes, Environmental science & technology, 34, 863–869, 2000.
- Sweetman, A. J., Cousins, I. T., Seth, R., Jones, K. C., and Mackay, D. : A dynamic level IV multimedia environmental model : Application to the fate of polychlorinated biphenyls in the United Kingdom over a 60-year period, Environmental toxicology and chemistry, 21, 930–940, 2002.
- Sweetman, A. J., Valle, M. D., Prevedouros, K., and Jones, K. C. : The role of soil organic carbon in the global cycling of persistent organic pollutants (POPs) : interpreting and modelling field data, Chemosphere, 60, 959–972, 2005.
- Takaki, K., Wade, A. J., and Collins, C. D. : Assessment of plant uptake models used in exposure assessment tools for soils contaminated with organic pollutants, Environmental science & technology, 2014.
- Tasdemir, Y., Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Murphy, T. J., and Holsen, T. M. : Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls (PCBs) associated with particles, Atmospheric Environment, 38, 2447–2456, 2004.

- Tasdemir, Y., Salihoglu, G., Salihoglu, N. K., and Birgül, A. : Air–soil exchange of PCBs : Seasonal variations in levels and fluxes with influence of equilibrium conditions, *Environmental Pollution*, 169, 90–97, 2012.
- Ten Hulscher, T. E., Van Der Velde, L., and Bruggeman, W. : Temperature dependence of Henry's law constants for selected chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11, 1595–1603, 1992.
- Thomas, G., Sweetman, A. J., Ockenden, W. A., Mackay, D., and Jones, K. C. : Air-pasture transfer of PCBs, *Environmental science & technology*, 32, 936–942, 1998.
- Tolls, J. and McLachlan, M. : Partitioning of semi-volatile organic compounds between air and *Lolium Multiflorum* (welsch ray grass), *Environmental science & technology*, 28, 159–166, 1994.
- Tomlin, A., Shipitalo, M., Edwards, W., and Protz, R. : Earthworms and their influence on soil structure and infiltration, *Earthworm Ecology and Biogeography in North America*. Lewis Pub., Boca Raton, FL, pp. 159–183, 1995.
- Trapp, S. : Modelling uptake into roots and subsequent translocation of neutral and ionisable organic compounds, *Pest Management Science*, 56, 767–778, 2000.
- Trapp, S. and Matthies, M. : Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation, *Environmental science & technology*, 29, 2333–2338, 1995.
- Tsyro, S. and Erdman, L. : Parametrization of aerosol deposition processes in EMEP MSC-E and MSC-W transport models, Tech. Rep. 7/2000, EMEP/MSW, 2000.
- Turc, L. : Evaluation des besoin en eau d'irrigation, *l'Évapotranspiration potentielle*, *Ann. agron.*, 12, 13–49, 1961.
- Ulaszewska, M. M., Ciffroy, P., Tahraoui, F., Zeman, F. A., Capri, E., and Brochot, C. : Interpreting PCB levels in breast milk using a physiologically based pharmacokinetic model to reconstruct the dynamic exposure of Italian women, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 22, 601–609, 2012.
- UNEP : Final act of the conference of plenipotentiaries on the Stockholm convention on persistent organic pollutants, 44., UNEP/POPS/CONF/4UNEP Stockholm, Sweden/Geneva, Switzerland, 2001.
- Van Genuchten, M. T. : A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil science society of America journal*, 44, 892–898, 1980.
- Van Jaarsveld, J., Van Pul, W., and De Leeuw, F. : Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region, *Atmospheric Environment*, 31, 1011–1024, 1997.
- Verhulst, S. L., Nelen, V., Hond, E., Koppen, G., Beunckens, C., Vael, C., Schoeters, G., Desager, K., et al. : Intrauterine exposure to environmental pollutants and body mass index during the first 3 years of life, *Environ Health Perspect*, 117, 122–126, 2009.
- Villanneau, E., Saby, N., Arrouays, D., Jolivet, C. C., Boulonne, L., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., and Briand, O. : Spatial distribution of lindane in topsoil of Northern France, *Chemosphere*, 77, 1249–1255, 2009.
- Villanneau, E. J., Saby, N., Marchant, B. P., Jolivet, C. C., Boulonne, L., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., Briand, O., and Arrouays, D. : Which persistent organic pollutants can we map in soil using a large spacing systematic soil monitoring design ? A case study in Northern France, *Science of the Total Environment*, 409, 3719–3731, 2011.

- Viswanadhan, V. N., Ghose, A. K., Singh, U. C., and Wendoloski, J. J. : Prediction of solvation free energies of small organic molecules : Additive-constitutive models based on molecular fingerprints and atomic constants, *Journal of chemical information and computer sciences*, 39, 405–412, 1999.
- Vose, D. : Risk analysis : a quantitative guide, Wiley. com, 2008.
- Wang, X.-p., Sheng, J.-j., Gong, P., Xue, Y.-g., Yao, T.-d., and Jones, K. C. : Persistent organic pollutants in the Tibetan surface soil : Spatial distribution, air–soil exchange and implications for global cycling, *Environmental Pollution*, 170, 145–151, 2012.
- Wania, F. : Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in polar regions, *Environmental science & technology*, 37, 1344–1351, 2003.
- Wania, F. and Mackay, D. : Peer reviewed : tracking the distribution of persistent organic pollutants, *Environmental Science & Technology*, 30, 390A–396A, 1996.
- Wania, F. and Mackay, D. : The evolution of mass balance models of persistent organic pollutant fate in the environment, *Environmental Pollution*, 100, 223–240, 1999.
- Wania, F., Breivik, K., Persson, N. J., and McLachlan, M. S. : CoZMo-POP 2–A fugacity-based dynamic multi-compartmental mass balance model of the fate of persistent organic pollutants, *Environmental Modelling & Software*, 21, 868–884, 2006.
- Wegmann, F., Scheringer, M., Möller, M., and Hungerbühler, K. : Influence of vegetation on the environmental partitioning of DDT in two global models, *Environmental science & technology*, 38, 1505–1512, 2004.
- Wesely, M. : Parameterization of surface resistance to gaseous dry deposition in regional scale, numerical models, *Atmospheric Environment*, 23, 1293–1304, 1989.
- Wesely, M., Cook, D., Hart, R., and Speer, R. : Measurements and Parameterization of particulate sulfur dry deposition over grass, *Journal of Geophysical Research*, 90, 2131–2143, 1985.
- Whang, J., Schomburg, C., Glotfelty, D., and Taylor, A. : Volatilization of fonofos, chlorpyrifos, and atrazine from conventional and no-till surface soils in the field, *Journal of environmental quality*, 22, 173–180, 1993.
- Whitby, K. T. : The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmospheric Environment* (1967), 12, 135–159, 1978.
- Wild, S. R. and Jones, K. C. : Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment : a preliminary source inventory and budget, *Environmental Pollution*, 88, 91–108, 1995.
- WMO : WMO/EMEP/UNEP Workshop on Modelling of Atmospheric Transport and Deposition of Persistent Organic Pollutants and Heavy Metals, EMEP Status Report, 136, 2000.
- Yttri, K., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M., Forster, C., et al. : Elemental and organic carbon in PM 10 : a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5711–5725, 2007.
- Yue, C. and Li, L. Y. : Filling the gap : Estimating physicochemical properties of the full array of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), *Environmental Pollution*, 180, 312–323, 2013.
- Zhang, X., Brown, T. N., Wania, F., Heimstad, E. S., and Goss, K.-U. : Assessment of chemical screening outcomes based on different partitioning property estimation methods, *Environment international*, 36, 514–520, 2010.

Annexes

A Propriétés des POPs

TABLE A1 – Description des propriétés des modèles étudiés.

	unité	BaP	PCB-28	Lindane	HCB
H	Pa.m ³ .mol ⁻¹	0,081	16,98	25,70	89,13
K _{OC}	L.kg ⁻¹	7,24.10 ⁵	2,69.10 ⁴	5,01.10 ³	3,47.10 ⁴
K _{OA}	-	10 ¹¹	10 ⁸	10 ⁶	10 ⁷
K _{OW}	m ³ .kg ⁻¹	10 ⁶	6,31.10 ⁵	7,94.10 ³	2,42.10 ⁵
P _{vs} ⁰	Pa	9,34.10 ⁻⁷	6,43.10 ⁻³	1,42.10 ⁻²	2,88.10 ⁻²

B Dégradation des POPs dans les différents milieux

La réaction de la phase gazeuse des POPs avec le radical OH dans l'atmosphère dépend de la constante de réaction λ_{OH} et de la concentration en radicaux OH. La constante de réaction λ_{OH} dépend de la température selon la loi d'Arrhénius (voir partie 4.1.2 pour plus de détails) :

$$\lambda_{OH} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (B2)$$

où les valeurs des constantes A et E_a sont données dans le tableau B2.

TABLE B2 – Constantes de dégradation gazeuse dans l'air.

paramètre	unité	BaP ^(a)	HCB ^(b)	PCB-28 ^(c)	Lindane ^(b)
A	cm ³ .molec ⁻¹ .s ⁻¹	5.10 ⁻¹¹	4,9.10 ⁻¹⁰	2,7.10 ⁻¹⁰	6.10 ⁻¹¹
E_a	J.mol ⁻¹	-	24300	13720	14200
références	^(a) Meylan and Howard (1993), ^(b) Brubaker and Hites (1997), ^(c) Anderson and Hites (1996)				

Quant à la concentration en radicaux OH, elle est donnée dans le rapport EMEP/MSC-W (1996) pour les mois de janvier et de juillet (voir tableau B3) à deux latitudes différentes de l'hémisphère Nord. Ces valeurs sont ensuite interpolées sur toute l'année et toutes les latitudes couvrant l'Europe. De plus, la concentration du radical hydroxyle est dépendante du rayonnement solaire, l'activité de ces radicaux est négligeable la nuit et la concentration est par conséquent supposée nulle durant cette période de la journée.

TABLE B3 – Concentration de radicaux OH en juillet et en janvier (EMEP/MSC-W, 1996).

	janvier	juillet
latitude 40 °Nord	5,4.10 ⁻²	6,3.10 ⁻²
latitude 80 °Nord	4.10 ⁻⁶	7.10 ⁻³

En utilisant les équations 4.5 à 4.7 et en supposant une température de 10°C en janvier et de 25°C en juillet, on calcule un taux de dégradation moyen dans la phase gazeuse à la latitude 40°Nord pour les 4 POPs. En supposant que le taux de dégradation de la phase particulaire pour le BaP est égal à 1,4.10⁻⁵ s⁻¹ et qu'il est négligé pour le HCB, le PCB-28 et le lindane, on en déduit des temps de demi-vie atmosphérique qui sont résumés dans le tableau B4. Ce tableau résume aussi les temps de demi-vie dans les autres milieux (sol, végétation et eau). Le temps de demi-vie atmosphérique indiqué dans le tableau représente le temps nécessaire pour que la moitié d'un polluant soit éliminé par dégradation, mais il ne prend pas en compte les dépôts sec ou humide.

TABLE B4 – Temps de demi-vie dans l'atmosphère, le sol, la végétation et l'eau.

	BaP	PCB-28	Lindane	HCB
Air	0,7j	4000j	610j	114j
Sol	709j	1084j	180j	1146j
Forêts	354j	542j	7j	771j
Prairie et légume	709j	709j	13j	771j
Eau	71j	60j	13j	1531j

C Paramètres des surfaces

C.1 Hauteur de rugosité et hauteur de déplacement

Le calcul de la résistance aérodynamique R_a dépend de la hauteur de rugosité z_0 et de la hauteur de déplacement d_0 qui dépendent de la saison. Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs prises par ces paramètres.

TABLE C5 – Paramètres variant avec le type de sol et la saison, la hauteur de rugosité (z_0) et la hauteur de déplacement (d_0) sont donnés en m. Les valeurs de la saison “neige” sont utilisées lorsque la couverture neigeuse dépasse 1 cm. Ces valeurs des paramètres sont basées sur celles proposées dans Brook et al. (1999).

z_0 d_0	sol nu LUC 1	forêt persistante LUC 2	forêt caduque LUC 3	prairie LUC 4	culture agricoles LUC 5	lac /mer LUC 6
Hiver (Nov.,Dec., Jan.,Fev.)	2,0 0,0	1,57 5,67	0,875 5,0	0,05 0,0	0,320 0,300	0,0055 0,0
Printemps (Mar.,Avr.)	2,0 0,0	1,57 6,67	0,675 6,0	0,05 0,300	0,220 0,750	0,0055 0,0
Été (Mai,Juin,Juil.,Août)	2,0 0,0	1,3 8,0	0,950 8,0	0,05 0,550	0,500 1,25	0,0055 0,0
Automne (Sep.,Oct.)	2,0 0,0	1,57 8,0	0,975 8,0	0,05 0,550	0,500 1,25	0,0055 0,0
neige	2,0 0,0	1,58 5,67	0,550 5,0	0,05 0,0	0,150 0,300	0,0055 0,0

C.2 Paramètres du sol utilisés pour l’étude de cas

Masse volumique du sol : $\rho = 1350 \text{ kg.m}^{-3}$
Coefficient de bioturbation : $D_s = 1.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

C.3 Paramètres liés à la végétation

Le tableau ci-dessous répertorie les valeurs des paramètres dépendant de la végétation.

TABLE C6 – Description des propriétés des modèles étudiés.

	Unité	Forêt caduque	Forêt persistante	Prairie	Légumes
Hauteur de végétation	m	17	8,5	0,5	0,2
Taux de croissance	d^{-1}	$5,48.10^{-4}$	$2,46.10^{-3}$	$2,46.10^{-3}$	$1,09.10^{-2}$
Fraction de dépôt intercepté f_{veg}	-	0,193	0,35	0,068	0,068
Coefficients					
m	-	38	14	22,91	22,91
n	-	0,69	0,76	0,445	0,445

